

PCT
 WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09J 5/00, 167/02, 175/04, C08G 18/66	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/37566 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. November 1996 (28.11.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02194 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Mai 1996 (22.05.96) (30) Prioritätsdaten: 195 19 391.1 26. Mai 1995 (26.05.95) DE 195 48 842.3 27. December 1995 (27.12.95) DE	
(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE) (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): FERENCZ, Andreas [DE/DE]; Kopernikusstrasse 42, D-40223 Düsseldorf (DE); HÜBNER, Norbert [DE/DE]; Brockenstrasse 12, D-40597 Düsseldorf (DE); FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D-40229 Düsseldorf (DE); UNGER, Lothar [DE/DE]; Hochstrasse 18, D-42781 Haan (DE); PETERS, Bernd [DE/DE]; Gabelstrasse 13, D-42657 Solingen (DE); MÜLLER, Wolf-Rüdiger [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 37 A, D-40724 Hilden (DE); DONOTHEK, Horst [DE/DE]; Geschwister-Scholl-Strasse 43, D-40789 Monheim (DE); KUHN, Jörg [DE/DE]; Nogastrasse 3, D-41065 Mönchengladbach (DE).	
(54) Titel: BONDING PROCESS (54) Bezeichnung: KLEBEVERFAHREN (57) Abstract <p>The proposed process for bonding together two substrates with an anhydrous or low-water-content partially crystalline adhesive which is solid at room temperature is characterised in that the adhesive is first activated by internal and/or external friction. The substrates are then joined together with the adhesive between them. When allowed to stand, the structure attains its final strength after a period of between a few seconds to a few days. The friction destroys the crystalline structure and causes the adhesive to become gluey, and re-crystallisation gives it its final strength and eliminates the gluey quality. The adhesive is based preferably on polyester or polyurethane and used preferably in the form of a gum stick without impermeable packaging. It is especially suitable for bonding paper, since it does not cause corrugation.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Das erfundungsgemäße Verfahren zum Verkleben von Substraten mit einem wasserfreien bzw. wasserarmen, teilkristallinen, bei Raumtemperatur festen Klebstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst den Klebstoff durch innere und/oder äußere Reibung aktiviert. Dann werden die Substrate mit dem klebrigen Klebstoff dazwischen zusammengefügt. Beim Ruhen erhält das Gefüge nach wenigen Sekunden bis wenigen Tagen seine Endfestigkeit. Durch die Reibung wird das kristalline Gefüge zerstört und der Klebstoff klebrig. Er erlangt seine Endfestigkeit und verliert seine Klebrigkeit durch Rekristallisation. Der Klebstoff basiert vorzugsweise auf Polyester oder Polyurethan und wird vorzugsweise in Form eines Klebestiftes verwendet, und zwar ohne eine dichte Verpackung. Er eignet sich insbesondere zum Verkleben von Papier, da es sich dabei nicht wellt.</p>	

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NB	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BP	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonia	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

"Klebeverfahren"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verkleben von Substraten mit einem wasserfreien bzw. wasserarmen teilkristallinen, bei Raumtemperatur festen Klebstoff sowie den Klebstoff und seine Herstellung.

Verfahren zum Verkleben von Substraten mit bei Raumtemperatur festen Klebstoffen ist bekannt. So werden die bei Raumtemperatur festen Schmelzklebstoffe zunächst erwärmt, bis sie klebrig werden, und dann als Schmelze auf die zu verklebenden Substrate aufgetragen. Nach dem Zusammenfügen binden sie beim Abkühlen unter Verfestigung physikalisch durch Kristallisation oder Viskositätsanstieg ab. Rohstoffe für derartige Schmelzklebstoffe sind z.B. Polyethylenvinylacetat, Polyamid, Polyester und Polyurethan. Ein derartige PU-Schmelzklebstoff wird in der WO 9413726 beschrieben. Darin wird ein wasserlösliches hochmolekulares nichtionisches teilkristallines Polyurethan als Basis für einen Schmelzklebstoff beansprucht. Das Polyurethan ist durch folgende Struktureinheiten gekennzeichnet:

- a) - O(-CH₂-CH₂-O)_n-,
wobei n = 8 bis 500, insbesondere 20 bis 300 ist
- b) - CO-NH-X-NH-CO-,
wobei X ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest,
insbesondere ein Rest von m-Tetramethylxylyoldiisocyanat
(TMXDI) ist, und

- 2 -

c) -O-Y-O-,

wobei Y ein hydrophober Rest ist, insbesondere entweder
 $(-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O})_m\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$,
 $(-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-O})_m\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-}$ und
 $(-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_m\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
mit $m = 8$ bis 500 , insbesondere 20 bis 300 , oder aber Alkylen-
oder Cycloalkylen-Gruppen mit 2 bis 44 C-Atomen, insbesondere 6
bis 36 C-Atomen,
wobei c) von 0 bis 40 , insbesondere 2 bis 30 , vorzugsweise 5
bis 25 Gew.-%, bezogen auf a) + c) im Polyurethan ausmacht.

Schmelzklebstoffe haben den generellen Nachteil, daß zum Aufschmelzen eine wärmeerzeugende Vorrichtung benötigt wird.

Es sind auch bei Raumtemperatur feste Klebstoffe bekannt, die ohne Aufschmelzen zum Verkleben geeignet sind, z.B. Klebestifte. Um damit zu verkleben, streicht man mit dem Klebestift einfach über das zu verklebende Substrat und fügt es dann mit dem anderen Substrat zusammen. Der bereits bei Raumtemperatur klebrige Klebstoff bindet ab, indem das Lösungsmittel bzw. das Wasser verdunstet oder in das Substrat diffundiert.

Ein derartiger Klebestift wird in der EP 405 329 beschrieben. Der formstabile und weichabreibbare Klebestift besteht aus einer wäßrigen Zubereitung eines Polyurethans als Bindemittel und einem Seifengel als formgebender Gerüstsubstanz sowie gewünschtenfalls Hilfsstoffen. Das Polyurethan ist ein Reaktionsprodukt eines Polyols oder Polyolmischung, einer 2- oder mehrfunktionellen Isocyanatkomponente, einer in alkalischer wäßriger Lösung zur Salzbildung befähigten Komponente und/oder eines nichtionischen hydrophilen Modifizierungsmittels und gewünschtenfalls eines Kettenverlängerungsmittels. In Beispiel 1 d wurde ein Polyurethan

- 3 -

hergestellt aus: 29,7 Gew.-Teilen Isophorondiisocyanat, 100 Gew.-Teilen Polyethylenpropylenglykol mit einem EO-Anteil von 10 % und einem Molekulargewicht von 2 000, 6,8 Gew.-Teilen Dimethylolpropionsäure und 2,2 Gew.-Teilen NaOH. Im Aceton-Verfahren wurde eine wäßrige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 36 Gew.-% hergestellt. Aus 82 Gew.-Teilen dieser PU-Dispersion und 2 Gew.-Teilen Wasser, 7 Gew.-Teilen Glycerin, 3 Gew.-Teilen PPG 600 sowie jeweils 3 Gew.-Teilen Natriumpalmitat und Natriumstearat wurde schließlich der Klebstoff hergestellt. Er hatte bei 60 °C eine Schmelzviskosität von 2,4 Pas. Ein derartiger Klebestift hat den Nachteil, eine dichte Verpackung zu benötigen. Andernfalls besteht die Gefahr, daß er austrocknet und damit sein Eigenschaftsprofil verschlechtert wird. Außerdem wellt sich Papier aufgrund des hohen Wassergehaltes.

Diese Nachteile werden bei einem Klebestift vermieden, der aus einer festen Klebekomponente und mikroverkapseltem Lösungsmittel besteht (siehe GB 995 524). Von Nachteil ist hierbei jedoch, daß nach der Benutzung an der Oberfläche eine Haut entsteht, die vor erneuter Benutzung mühsam entfernt werden muß.

Die Nachteile eines wasserbasierten Klebestiftes werden auch durch den Klebestift auf Basis von Wachs, Polypropylen und Kolophonium vermieden (siehe DE 20 22 464). Der Stift wird durch Reibungswärme aktiviert, wobei die oberste Klebstoffschicht aufschmilzt. Beim Abkühlen bindet der Stift fast momentan ab, weshalb eine Korrektur nicht mehr möglich ist. Außerdem wird seine Handhabung durch Ziehen von Fäden erschwert. Schließlich ist Kolophonium kennzeichnungspflichtig.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ergibt sich als Aufgabe, ein Klebeverfahren sowie einen dazugehörigen geeigneten Klebstoff zur

- 4 -

Verfügung zu stellen, der diese Nachteile nicht hat und sich leicht handhaben läßt. Dazu gehört insbesondere eine geringe oder gar keine Verpackung, Applikation mit leichtem Druck, eine nicht kennzeichnungspflichtige Zusammensetzung und eine einfache Lösung der Bindung bei Bedarf. Der Klebstoff sollte insbesondere für Papier und Pappe geeignet sein.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht insbesondere in einem Verfahren zum Verkleben von Substraten mit einem bei Raumtemperatur festen Klebstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Klebstoff durch innere und/oder äußere Reibung aktiviert, die Substrate mit dem nun klebrigen Klebstoff dazwischen zusammenfügt und dann das Gefüge durch Ruhlassen innerhalb von wenigen Sekunden bis wenigen Tagen abbindet.

Zur inneren Reibung werden Volumenelemente des Klebstoffes relativ zueinander bewegt, z.B. durch Walken zwischen den Fingern. Dabei wird der Klebstoff klebrig und kann wie ein Klebepad verwendet werden. Vorzugsweise wird der Klebstoff jedoch durch äußere Reibung aktiviert, wobei er und das Substrat aufeinander gerieben werden. Die Reibung sollte so groß sein, daß bei der Haftriebung eine Filmdicke von 2 bis 200 µm, insbesondere von 10 bis 100 µm bei einmaligem Überstreichen des Substrates mit dem Klebstoff in einer Geschwindigkeit von 1 bis 500 cm/sec, bevorzugt 2 bis 100 cm/sec, bei einem Druck von 1 kPa bis 10 MPa, bevorzugt 5 kPa bis 5 MPa, vorzugsweise 10 kPa bis 1,0 MPa, erzielt wird. Diese Werte gelten für Normalbedingungen (20 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit) sowie für ein Papier folgender Qualität: 5015 Spezial Copier der Fa. Soennecken.

- 5 -

Der erfindungsgemäße Klebstoff ist bei Raumtemperatur (20 °C) fest und teilkristallin. Er ist gekennzeichnet a) durch einen Kristallisationsgrad, ermittelt durch DSC im Bereich von -40 °C bis +120 °C, dem eine Schmelzenthalpie von 10 bis 150 mJ/mg, bevorzugt 15 bis 80 mJ/mg, besonders bevorzugt 20 bis 70 mJ/mg entspricht, b) durch mindestens eine Kristallisationstemperatur bei 20 bis 110 °C, insbesondere bei 30 bis 80 °C sowie c) durch eine Kristallisationsgeschwindigkeit von wenigen Sekunden bis mehreren Tagen, insbesondere von 30 sec bis 30 min.

Die Schmelzenthalpie wird bestimmt durch DSC.

Die Kristallisationstemperatur wird bestimmt durch DSC, und zwar als Temperatur bei der der Schmelzpeak sein Extremum durchläuft.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird bestimmt durch Beobachtung einer klebrigen Schicht im Polarisationsmikroskop.

Aufgrund der Bedeutung dieser Parameter für die Verklebung wird folgende Arbeitshypothese angenommen: Die kristallinen Bereiche werden durch die mechanische Einwirkung der Reibung in eine amorphe Form überführt. Diese amorphe Form erzeugt die Klebrigkeit. Solange der Klebstoff nicht rekristallisiert, bleibt er haftklebrig. Nach der Rekristallisation verliert der Klebstoff seine Klebrigkeit und gewinnt seine endgültige Festigkeit.

Der erfindungsgemäße Klebstoff besteht aus 25 bis 100, insbesondere 30 bis 99 und vorzugsweise aus 60 bis 98 Gew.-%, mindestens eines Bindemittels und aus 0 bis 75, insbesondere aus 0,1 bis 70 und vorzugsweise aus 0,5 bis 40 Gew.-% an Zusätzen. Das Bindemittel ist gleichzeitig die formgebende Substanz. Die Zusätze dienen in erster Linie dazu, die Kristallisation, die Klebrigkeit und das Abriebverhalten zu beeinflussen. Darüber hinaus können sie aber auch die üblichen Funktionen erfüllen, nämlich stabilisieren, konservieren, färben usw..

- 6 -

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Bindemittel im allgemeinen aus A) mindestens einer teilkristallinen und B) mindestens einer amorphen und/oder flüssigen Polyester-Komponente. Beide Bindemittel-Komponenten A) und B) sind in Wasser nicht löslich, d.h. es lösen sich weniger als 10 g, insbesondere weniger als 1 g in 100 ml Wasser bei 20 °C. Ihr durchschnittliches Molekulargewicht M_G beträgt 1000 bis 25000, insbesondere 2000 bis 15000. Bei geeigneter Kristallinität kann die A-Komponente 100 % ausmachen. Entscheidend ist das Mengenverhältnis von kristallinem : amorphem Anteil. Im allgemeinen sollte der teilkristalline Polyester vorzugsweise einen Anteil von 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 15 bis 60 und vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% haben.

Die Komponenten A und B dürfen miteinander nur begrenzt verträglich sein, so daß morphologisch ein Gemenge aus kristallinen und amorphen Bereichen erkennbar ist (erkennbar durch Beobachtung mit Polarisationsmikroskop, DSC, Röntgenuntersuchung).

Trotzdem liegt makroskopisch eine scheinbar homogene Verteilung vor, die sich nicht im Laufe der Zeit verändern darf, auch bei erhöhten Lagertemperaturen dürfen keine Separationserscheinungen auftreten. Um eine Verträglichkeit zu erreichen, kann auch ein Verträglichkeitsvermittler eingesetzt werden, z.B. spezielle Polyesterweichmacher bzw. spezielle Blockpolymere. Vorzugsweise wird die Verträglichkeit jedoch dadurch stabilisiert, daß die Komponenten A und B chemisch miteinander verbunden werden, z.B. durch nachträgliche chemische Verknüpfung von aktiven Gruppen mit Polyisocyanaten.

Unter Polyester sind Polymere mit überwiegend Estergruppen in der Hauptkette zu verstehen. Aber auch Polymere mit überwiegend Estergruppen in den kammartigen Seitenketten sollen darunter fallen, z.B. Polyacrylate, bei denen die Alkoholkomponente 1 bis 18 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 8 C-Atome enthält. Bei den übrigen

- 7 -

Gruppen kann es sich um Amid-Gruppen handeln (Polyester-Amide) oder um Urethan-Gruppen (Polyester-Urethane).

Vorzugsweise werden reine Polyester eingesetzt, und zwar mit den Estergruppen in der Hauptkette.

Zur PES-Herstellung sind grundsätzlich alle Monomere verwendbar, die polymerisiert Esterbindungen in der Hauptkette bilden (incl. Polycarbonate). Neben Kohlenstoffatomen können sie auch Heteroatome tragen (S, N, Halogene, P). Neben Säure- und Alkoholfunktionen können noch weitere funktionelle Gruppen vorhanden sein. Insbesondere sind alle Monomere brauchbar, die schon für PES- oder die PES-Komponente in PUR-Schmelzklebern eingesetzt werden. Die Endgruppen der Polyester können durch Nachreaktion umgewandelt sein, z.B. durch Ver- und Umesterung. Vorzugsweise sind die Engruppen OH-, -COOH- oder Urethan-Gruppen. Die Bausteine für die Polyester sind Dicarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und Diole.

Die Dicarbonsäure-Bausteine können in einer beliebigen reaktiven Form eingesetzt werden, z.B. als freie Säure, Säurechlorid, Ester (speziell Methylester) etc. Brauchbar sind: Aliphatische Polycarbonsäuren, speziell Dicarbonsäuren 1 bis 36 Atomen, ebenso ungesättigte und aromatische Dicarbonsäuren sowie Dicarbonsäuren mit den Hetero-Atomen S, N und Halogene (Bromterephthalsäure, Fluorterephthalsäure). Konkret seien genannt: Oxalsäure, Malonsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Dimethyl-1,4-cyclohexandicarbonsäureester, p-Phenylendiessigsäure, 2,5-Dimethylterephthalsäure, Methylterephthalsäure, 2,6-Naphthyldicarbonsäure, 4,4'-Isopropylbibenzoësäure, 1,2-Ethylendioxy-4,4'-bibenzoësäure, 4,4'-Dibenzoësäure (Diphensäure), Sulfonyl-4,4'-bibenzoësäure. Besonders zweckmäßig sind: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure,

- 8 -

Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure sowie Makromonomere (Präpolymere) mit über 36 C-Atomen.

Hydroxycarbonsäure-Bausteine können ebenfalls in einer beliebigen reaktiven Form eingesetzt werden, z.B. als freie Säure, Säurechlorid, Ester (speziell Methylester) etc.. Brauchbar sind aliphatische Hydroxylcarbonsäuren mit mehreren, vorzugsweise jedoch mit je einer Hydroxy- und Carbonsäuregruppe und mit 2 bis 36 Atomen. Gleiches gilt für ungesättigte und aromatische, sowie für Hydroxycarbonsäuren mit Hetero-Atomen wie S, N und Halogene. Konkret seien genannt: 4-Hydroxybenzoësäure, Pivalolactone, Σ -Caprolactone, 6-Hydroxy-2-naphthoësäure, Milchsäure und Glykolsäure.

Auch die Polyol-Bausteine können in einer beliebigen reaktiven Form eingesetzt werden, z.B. als freier Alkohol, Ester (speziell Essigsäureester) etc. Brauchbar sind aliphatische Polyole, speziell Diole mit 1 bis 36 Atomen. Gleiches gilt für ungesättigte und aromatische sowie für Polyole mit den Hetero-Atomen S, N und Halogene. Konkret seien genannt: 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butanediol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2,2-Dimethyl-1,3-propantriol, Decandiol, 4,4'-Dihydroxy-1,1'biphenyl, Di-p-Hydroxyphénylpropan, 1,4-Hydrochinon. Bicyclo-[2.2.2]-octandimethylenglykol, Methyl-p-phenylenglykol



mit n = 1 bis 30 (auch in m-Stellung).

Bevorzugt sind: 1,4-Pentandiol, Ethylenglykol, 1,6-Hexandiol, 2,3-Butandiol, Neopentylglykol, 2-Methyl-1,4-Butandiol sowie

- 9 -

Makromonomere (Prepolymere) mit über 36 Atomen wie z.B. Polyethylenglykol oder Poly(tetrahydrofuran)diol.

Weitere konkrete Monomere sowie die Zusammenhänge zwischen Monomeren und Kristallinität sind dem Fachmann bekannt (s. z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Stichwort "Polyester", Seiten 62 bis 128).

Polyesteramide sind Copolymerisate mit Amid- und Estergruppen in der Hauptkette. Ein statistisches Copolymerisat wird durch gemeinsames Kondensieren der Monomere hergestellt. Monomere können sein: Disäuren, Diamine, Diole, Aminosäuren, Hydroxysäuren entsprechend der Aufzählung für Polyester, außer den Endgruppen. Sie können in jeder reaktiven Form eingesetzt werden. Block-Copolymere können aus verschiedenen Polyesterblöcken durch Verknüpfung z.B. von Carbonsäure-terminierten Polyestern mit Diisocyanaten (bzw. NCO-terminierten Präpolymeren) erhalten werden. Auch können (Di)-carbonsäuren mit Bisoxazolinen oder Oxazolidin-2-onen umgesetzt werden. Block-Copolymere können auch aus Polyamiden und Polyestern mit Hilfe von Isocyanaten oder durch Umesterung bzw. Ummidierung erhalten werden. Die Bausteine für die Polyester und die Polyamide wurden bereits bei den Polyestern genannt. Es handelt sich um die entsprechenden Verbindungen mit Amino- anstelle von Hydroxyl-Gruppen. Bevorzugte Bausteine sind wiederum Di-Amine und Di-Säuren bzw. amino- und säurefunktionalisierte Monomere wie Lactam.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Bindemittel ein Polyurethan, welches aus folgenden Komponenten herstellbar ist:

- a) mindestens ein aliphatisches oder aromatisches Diisocyanat, insbesondere MDI, TDI, HDI, IPDI und vor allem TMXDI,

- 10 -

- b) mindestens ein kristallisierendes Diol, insbesondere aus folgender Gruppe
 - Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 200 bis 40 000, insbesondere 1 500 bis 15 000 und vorzugsweise 4 000 bis 8 000,
 - Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 200 bis 4 000, insbesondere von 1 000 bis 3 000,
 - Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Molekulargewicht von 200 bis 40 000, vorzugsweise von 400 bis 10 000, wobei das Copolymer zweckmäßigerweise ein Blockcopolymer vom Typ PEG/PPG/PEG mit einem PEG-Anteil von 10 bis 80 % darstellt sowie gegebenenfalls
 - Polyesterdiol, insbesondere ein Polycaprolactondiol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 50 000, insbesondere 200 bis 5 000,
- c) gegebenenfalls mindestens ein Diol, welches zur Ionenbildung befähigt ist, insbesondere zur Bildung von Carboxylat-, Sulfat- oder Ammoniumionen und
- d) gegebenenfalls mindestens ein 3- oder höherfunktionelles Polyol wie Glycerin und TMP und
- e) gegebenenfalls mindestens ein hydrophobes Diol, insbesondere aus der Gruppe:
 - Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 4 000, insbesondere von 500 bis 2 000 und
 - Alkandiol mit 1 bis 100, insbesondere von 2 bis 50, besonders bevorzugt 5 bis 30 C-Atomen, wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu den Hydroxylgruppen von 0,5 bis 1,2 : 1, insbesondere von 0,7 bis 1 : 1 variieren kann.

Die Polyurethane können sowohl in einem einstufigen als auch in einem zweistufigen Verfahren hergestellt werden. In dem

- 11 -

zweistufigen Verfahren wird zunächst ein Prepolymeres hergestellt, indem ein Teil der Polyole, z.B. die hydrophilen, mit dem Diisocyanat vorreagieren. Dann wird das nächste Polyol zugesetzt.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Polyurethan jedoch in einem einstufigen Verfahren hergestellt. Dabei werden zunächst alle Ausgangsstoffe in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels bei einem Wassergehalt von weniger als 0,5 Gew.-% gemischt. Die Mischung wird auf 70 bis 200 °C, insbesondere auf 80 bis 170 °C und vorzugsweise auf 130 bis 170 °C ca. 1 bis 30, insbesondere 1 bis 5 Stunden erhitzt. Die Reaktionszeit kann durch Anwesenheit von Katalysatoren verkürzt werden. Insbesondere sind tertiäre Amine brauchbar, z.B. Triethylamin, Dimethylbenzylamin, Bis-Dimethylaminoethylether und Bis-Methylaminomethylphenol. Besonders geeignet sind 1-Methylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Allylimidazol, 1-Phenylimidazol, 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 1(3-Aminopropyl)imidazol, Pyrimidazol, 4-Dimethylamino-pyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Morpholinopyridin, 4-Methylpyridin. Vorzugsweise wird jedoch ohne Katalysator gearbeitet. Auch das Lösungsmittel wird zweckmäßigerweise weggelassen. Darunter werden inerte organische flüssige Stoffe mit einem Siedepunkt unter 200 °C bei Normaldruck verstanden, insbesondere Aceton.

Die Polyester-Urethane werden auf bekanntem Wege aus Polyester-Polyolen und Polyisocyanaten hergestellt, insbesondere aus Polyester-Diolen und Diisocyanaten. Die Polyester-Polyole wurden bereits oben beschrieben. Sie können sowohl mit aliphatischen als auch mit aromatischen Isocyanaten umgesetzt werden. Bevorzugte Diisocyanate sind: NDI, HDI, CHDI, IPDI, TMDI, m-TMXDI, p-TMXDI, H₁₂-MDI, PPDI, 2,4-TDI, 80:20-TDI, 65:35-TDI, 4,4'-MDI, Polymer-MDI und n-TMI. Weitere brauchbare Isocyanate sind: DDI 1410, TDI, MDI, 2,4'-MDI; Desmodur R, Desmodur RI, IEM und m-Phenylen-diisocyanat.

- 12 -

Diese und weitere Polyisocyanate sind dem Fachmann bekannt (siehe Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Stichwort "Polyurethane", S. 244 bis 248). Die Polyester-Urethane haben vorzugsweise OH-, COOH-, Ester- und Urethan-Endgruppen.

Endgruppen-modifizierte Polyesterurethane (Polyetherurethane) werden so hergestellt, daß zunächst Polyesterurethane (Polyetherurethane) mit NCO-Endgruppen hergestellt werden. Anschließend werden die freien NCO-Endgruppen mit aus der Urethanchemie bekannten, vorzugsweise monoreaktiven Verbindungen umgesetzt. So können zum Beispiel über Fettalkohole Alkylendgruppen mit 4 bis 22 C-Atomen eingefügt werden. Außerdem seien Umsetzungen mit aromatischen Alkoholen und Polyestern mit einer OH- oder COOH-Gruppe genannt.

Insbesondere wird eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Klebstoffes bevorzugt, bei der man zunächst ein NCO-terminiertes Prepolymer auf Basis eines aromatischen oder cycloaliphatischen Isocyanates und eines Polyglykols herstellt und dann die bei dieser unterstöchiometrischen Umsetzung nicht abreagierten NCO-Gruppen mit aliphatischen Alkoholen mit 4 bis 22 C-Atomen, mit aromatischen Alkoholen oder mit OH- bzw. COOH-terminierten Polyestern absättigt, so daß Reaktionsprodukte entstehen, die frei von reaktiven Gruppen sind.

Es können auch Mischungen von Polyester und Polyurethan als Bindemittel eingesetzt werden, wobei das Polyurethan ein Polyester- oder ein Polyetherurethan sein kann. Auch Mischungen von Polyester- und Polyetherurethan sind möglich.

Neben dem Bindemittel kann der Klebstoff noch folgende Zusätze enthalten:

- 13 -

- a) 0 bis 50, insbesondere 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines kristallinitätsmodifizierenden Zusatzes, insbesondere aus folgender Gruppe: Salze von aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren (z.B. Ca-Stearat), Wachs, Polyacrylat, Polyethylen, Polyvinylacetat, Polyamid, Polyurethan und Polyvinylchlorid sowie Polyester bzw. Polyurethan, wenn das Bindemittel ein Polyurethan bzw. ein Polyester ist,
- b) 0 bis 20, insbesondere 0 bis 10 und vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines feinteiligen, wasserunlöslichen Pigments oder Füllstoffes, insbesondere aus der Gruppe: Alkali-Stearat, Graphit, Talkum, TiO₂, hochdisperse Kieselsäure (Aerosil), Bentonit, Wollastonit, Kreide, Magnesiumoxid und Glasfasern,
- c) 0 bis 30, insbesondere 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines nicht-flüchtigen Weichmachers, vor allem aus der Gruppe der Phthalate, Sebacate, Phosphate, z.B.: Diphenyl-, Benzylbutylphthalat, Trioctylphosphat und n-Ethyl-o,p-Toluolsulfonamid.
- d) 0 bis 5, insbesondere 0 bis 2 Gew.-% mindestens eines der folgenden Zusatzstoffe: Antioxidantien, Konservierungsstoffe und Farbstoffe,
- e) Wasser und
- f) 0 bis 30, insbesondere 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Tackifiers, vor allem aus der Gruppe: Terpen-Phenol-Harz, Kolophonium-Glycerin-Ester, Polycyclopentadien-Harz, Kohlenwasserstoffharz und Methylstyrol/Styrol-Copolymer.

Die Zusätze variieren natürlich in Art und Menge in Abhängigkeit von dem Bindemittel. Die obigen Angaben gelten vor allem für Polyester. Für Polyurethane, insbesondere Polyether-Urethane werden als kristallinitätsmodifizierende Zusätze zweckmäßigerweise 0 bis 50, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% eines PEG, PPG, PTHF und/oder eines

- 14 -

Polyesters eingesetzt. Als nichtflüchtige Weichmacher werden empfohlen: 0 bis 50, insbesondere 0 bis 30 Gew.-% und vor allem 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines wassermischbaren, hydrophilen Weichmachers aus der Gruppe : Glycerin, Ethylenglykol und Diglyme.

Der Wassergehalt in dem Klebstoff liegt im Bereich von 0 bis 15 Gew.-%, insbesondere deutlich unter 5 Gew.-%, gemessen nach Karl Fischer.

Die angegebenen Gewichtsprozente beziehen sich auf den Klebstoff insgesamt.

Die Weichmacher haben alle einen Siedepunkt von mehr als 150 °C bei Normaldruck. Der Klebstoff ist daher praktisch frei von leichten flüchtigen Lösungsmitteln.

Das Bindemittel sowie die Zusätze werden in der Schmelze gemischt, vorzugsweise solange bis keine Homogenitätsunterschiede mit dem Auge feststellbar sind.

Die so erhaltene Klebstoffmasse kann in jede gewünschte Form gebracht werden, z.B. Blättchen, Folien oder Stifte. Bevorzugt sind die Klebestifte, sei es mit einem kreisförmigen, ellipsenförmigen oder eckigen Querschnitt.

In gebrauchsfertiger Form enthält der Klebstoff keine reaktiven Gruppen mehr. Er enthält schließlich weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% an flüchtigen organischen Bestandteilen mit einer Siedetemperatur von unter 150 °C.

Der erfindungsgemäße Klebstoff eignet sich vor allem zum Verkleben von Substraten, wobei man den Klebstoff durch innere und/oder äußere Reibung aktiviert, die Substrate mit dem dann klebrigen

- 15 -

Klebstoff dazwischen zusammenfügt und schließlich das Gefüge durch Ruhelassen innerhalb von wenigen Sekunden bis wenigen Tagen abbindet.

Bei der Gleitreibung auf einem Papier wird zweckmäßigerweise eine Filmdicke von 2 bis 200 µm, bevorzugt 10 bis 100 µm, bei einer Geschwindigkeit von 1 bis 500 cm/sec, bevorzugt 2 bis 100 cm/sec und bei einem Druck von 1,0 kPa bis 10 MPa, bevorzugt 5,0 kPa bis 5,0 MPa und vorzugsweise 10 kPa bis 1 MPa bei 20 °C erzeugt.

Der erfundungsgemäße Klebstoff hat folgende Vorteile:

- Er benötigt bei normalem Raumklima (20 °C und 50 % relative Luftfeuchtigkeit) keine oder nur wenig Verpackung.
- Er ist nicht kennzeichnungspflichtig.
- Er ist schwer entflammbar.
- Er wird mechanisch durch Reiben mit leichtem Druck aktiviert.
- Er zieht keine Fäden.
- Die Bindung ist durch Erwärmen wieder lösbar.
- Papier wellt sich beim Verkleben nicht.
- Die Abbindegeschwindigkeit ist sehr hoch: Innerhalb von wenigen Sekunden nach dem Abrieb fühlt sich der Klebstoff wieder trocken (nicht mehr klebrig) an.
- Der Klebstoff lässt sich wegen der schnellen Rekristallisation und der niedrigen Schmelzviskosität leicht herstellen.

Die obigen Eigenschaften gelten vor allem für PES-Bindemittel. Bei andersartigen Bindemitteln konnten zum Teil andere positive Eigenschaften festgestellt werden. So können z.B. die Polyetherurethane aus Textilien leicht auswaschbar sein oder zumindest ihre Bindung mit Wasser wieder lösbar sein. Auch kann die Rekristallisation verzögert sein, so daß eine Korrektur der Klebung möglich ist.

- 16 -

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele im einzelnen erläutert:

I Ausgangsstoffe

1). Ausgangsstoffe für PES

- Dynacoll 7360, ein teilkristalliner Copolyester auf der Basis von Adipinsäure und Hexandiol mit einer Hydroxylzahl von 27 bis 34 mg KOH/g (DIN 53240), einer Säurezahl < 2 mg/KOH/g (DIN 53402), einem Schmelzpunkt von 60 °C (DSC), einem Erweichungspunkt von 65 °C (R + B, ISO 4625), einer Viskosität von ca. 2000 mPa·s bei 80 °C (Brookfield LVT4) und einer Molmasse (aus Hydroxylzahl) von ca. 3 500.
- Dynacoll 7140, ein amorpher Copolyester auf der Basis von Terephthalsäure, Isophthalsäure, Ethylenglykol, Butandiol-1,4 und Hexandiol mit einer Hydroxylzahl von 18 bis 24 mg KOH/g (DIN 53240), einer Säurezahl < 2 mg KOH/g (DIN 53402), einer Glasübergangstemperatur von ca. +40 °C (DSC), einem Erweichungspunkt von 90 °C (R + B, ISO 4625), einer Viskosität von 100 mPa·s bei 130 °C (Brookfield LVT 4) und einer Molmasse von ca. 5500 aus der Hydroxylzahl.
- Dynacoll 7110, ein amorpher Copolyester zum größten Teil auf der Basis von Terephthalsäure, Pentandiol-1,4 und Hexandiol mit einer Hydroxylzahl von 50 bis 60 mg KOH/g (DIN 53240), einer Säurezahl von 8 bis 12 mg KOH/g (DIN 53402), einer Glasübergangstemperatur von +10 °C (DSC), einem Erweichungspunkt von 60 °C (R + B, ISO 4625), einer Viskosität von 10 Pa·s bei 100 °C (Brookfield LVT 4) und einer Molmasse aufgrund der Hydroxylzahl von 2000.
- Dynacoll 7220, ein flüssiger Copolyester auf der Basis von Terephthalsäure, Adipinsäure, 2-Methyl-1,4-Butandiol und Butandiol-1,4 mit einer Hydroxylzahl von 27 bis 34 mg KOH/g (DIN 53240), einer Säurezahl von < 2 mg KOH/g (DIN 53402), einer

Glasübergangstemperatur von -20 °C (DSC), einer Viskosität von 5 Pa·s bei 100 °C (Brookfield LVT 4) und einer Molmasse von ca. 3500 aus der Hydroxyzahl.

- Dynacoll 7340, ein teilkristallinen Copolyester mit einer Hydroxyzahl von 27 bis 34 mg KOH/g (DIN 53240), einer Säurezahl von < 2 mg KOH/g (DIN 53 402), einem Schmelzpunkt von 92 °C (DSC), einer Glasübergangstemperatur von -40 °C (DSC), einem Erweichungspunkt von 100 °C (R + B, ISO 4625), einer Viskosität von 3 Pa·s bei 130 °C (Brookfield LVT 4) und einer Molmasse von ca. 3500 aus der Hydroxyzahl.
- Dynacoll 8350, ein Carboxylgruppen-haltiger Copolyester mit einer Säurezahl von 26 bis 30 mg KOH/g (DIN 32402), einer Glasübergangstemperatur von -50 °C (DSC), einer Viskosität von 140 Pa·s bei 20 °C (Brookfield LVT 4) und einem Molekulargewicht von ca. 4000.
- Dynacoll 8250, ein Carboxylgruppen-haltiger Copolyester mit einer Säurezahl von 15 bis 19 mg KOH/g (DIN 32402); einem Glasübergangspunkt von -50 °C (DSC), einer Viskosität von 140 Pa·s bei 20 °C (Brookfield LVT 4) und einem Molekulargewicht von 6000.

Dynacoll ist eine Marke der Fa. Hüls AG.

- Capa 240 ist eine Marke der Fa. Interox Chemicals Ltd. für ein lineares Poly-epsilon-Caprolacton mit einer Hydroxyzahl von 28 mg KOH/g, einer Säurezahl von < 0,5 mg KOH/g, einem Schmelzbereich von 55 bis 60 °C und einem Molekulargewicht von ca. 4000.
- PES1 ist ein Polyesterurethan aus Dynacoll 7360 und Desmodur W im Molverhältnis 2 : 1.
- PES2 ist ein Polyesterurethan aus Dynacoll 7360, Dynacoll 7140 und Desmodur W im Molverhältnis 1 : 2 : 2.
- PES3 ist ein Polyesterurethan aus Dynacoll 7360 und TMXDI im Molverhältnis 2 : 1.

- 18 -

- PES4 ist ein Polyesterurethan aus Dynacoll 7360 und IPDI im Molverhältnis 2 : 1.
- PES5 ist ein Polyesterurethan aus Dynacoll 7360 und 2,4'-MDI im Molverhältnis 2 : 1.
- PES6 ist ein mit Octyldodecanol-Endgruppen modifiziertes Polyesterurethan: Dynacoll 7360 und IPDI werden im Molverhältnis 2 : 3 umgesetzt. In einem weiteren Schritt wird mit Octyldodecanol umgesetzt, so daß der NCO-Gehalt unter 0,01 % liegt und das Molverhältnis Polyester : Diisocyanat : Alkohol = 2 : 3 : 2 beträgt.
- Foral-85 ist eine Marke der Fa. Hercules für einen hydrierten Kolophonium-Glycerin-Ester mit einer Säurezahl von 9 mg KOH/g, einer Erweichungstemperatur von 80 °C (R + B) und einer Viskosität von 100 mPa·s bei 160 °C (Brookfield).
- Kristalex F85 ist eine Marke der Fa. Hercules für ein α-Methylstyrol/Styrol-Copolymer mit einem Erweichungspunkt bei ca. 85 °C (R + B).
- Bevitak 95 ist eine Marke der Fa. Bergvik für einen Tackifier.
- Desmodur W ist eine Marke der Fa. Bayer für 12-H-MDI.

2. Ausgangsstoffe für Polyurethane

- a) - Diisocyanat = TMXDI, IPDI, MDI
 - Triisocyanat aus Hexamethylendiisocyanat (Tolonate HDT, Fa. Rhone-Poulenc)
- b) Diole:
 - Loxanol = 1,12-C₁₈-Diol
 - DMPA = Dimethylolpropionsäure
 - Pluronic 6800 = Blockcopolymer PEG-PPG-PEG mit 20 % PPG und MW = 8500
 - PTHF 2000 = Polytetrahydrofuran mit MW = 2000
 - PEG 6000 = Polyethyenglykol mit MW = 6000

- 19 -

- Abitol E ist eine Handelsmarke der Fa. Hercules für einen technischen Hydroabiethylalkohol mit 4,75 % OH und einer Viskosität von 40000 mPas bei 40 °C,
- Terathane 1000 ist eine Handelsmarke der BASF für ein Polytetramethylenetherglykol der Molmasse 1000,
- WS 1 ist ein Umsetzungsprodukt von Terathane 1000 und Desmodur V 44 im Verhältnis OH : NCO = 1 : 1,5, wobei überschüssige NCO-Gruppen mit C-12/C-10 Alkohol im Verhältnis 20 : 80 umgesetzt wurden,
- WS2 ist ein Umsetzungsprodukt folgender Ausgangsstoffe in dem angegebenen Verhältnis:
Terathane 1000 / Tolonate HDT / Abitol E / C-16-Alkohol = 31,4 / 35,6 / 9,4 / 23,6,
- WS3 ist ein Umsetzungsprodukt folgender Ausgangsstoffe im angegebenen Verhältnis:
Terathane 1000 / Tolonate HDT / Abitol E / C-12-Alkohol = 22,5 / 31,8 / 14,7 / 16,1,
- WS4 ist ein Umsetzungsprodukt folgender Ausgangsstoffe im angegebenen Verhältnis:
Terathane 1000 / Tolonate HDT / Abitol E / C-14-Alkohol / C-16-Alkohol = 21,5 / 35,6 / 14,3 / 5,1 / 13,5.

3. Zusätze

- PEG 600 = Polyethylenglykol mit MW = 600
- PEG 1550 = Polyethylenglykol mit MW = 1550
- PEG 35000 = Polyethylenglykol mit MW = 35000
- Bentonit
- Ca-Stearat

- 20 -

II Herstellung

1. In den Beispielen I. 1a - g sowie III. wurde das PU analog zu Beispiel I. 2 hergestellt; allerdings wurden die Diole mitentwässert.

2. In den Beispielen I. 2a - k wurde das PU folgendermaßen hergestellt:

Das PEG 6000 (Lipoxol, HÜls) und die Dimethylolpropionsäure (Angus Chemie) werden 2 h bei 80 °C im Ölpumpenvakuum entwässert. Danach folgt die Zugabe von m-TMXDI (Cyanamid) und das Aufheizen auf 145 °C. Nach 2 h ist der theoretische NCO-Gehalt von = 0 % Rest-NCO erreicht.

3. Der Klebstoff wurde aus dem Bindemittel und den Zusätzen folgendermaßen hergestellt:

Die einzelnen Komponenten wurden zusammengegeben und gemeinsam unter Röhren aufgeschmolzen. Es wird solange gerührt, bis eine homogene Mischung vorliegt. Die Schmelze wurde in Formkörper gegossen und nach 24 h aus diesen entfernt.

Den Beispielen liegen folgende Zusammensetzungen zugrunde (Angabe in Gewichtsteilen):

4. Zusammensetzungen

Beispiele I. 1a - q:

	[Gew.-%]
a) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 8,4 : 0,8 : 9,7)	75 %
PEG 600	20 %
Ca-Stearat	5 %
b) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 8, 4 : 0, 8 : 9,7)	75 %
PEG 600	20 %
Bentonit	5 %
c) PU (PEG 6000 : DMPA : Loxanol : TMXDI : PTHF 2000 = 0,76 : 8, 4 : 0, 8 : 9, 2 : 0,24)	85 %
PEG 600	15 %
d) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 8, 4 : 0, 8 : 9,7)	85 %
PEG 600	15 %
e) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 16, 7 : 0, 8 : 17,6)	70 %
PEG 600	30 %
f) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 16, 7 : 0, 8 : 17,6)	69 %
PEG 600	30 %
PEG 35000	1 %
g) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 16, 7 : 0, 8 : 17,6)	70 %
PEG 1550	30 %

Beispiele I. 2a - k

- [Gew.-%]
- a) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
 b) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 0,86 : 1,67)
 c) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 15 : 15,2)
 d) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 15 : 15,2)
 PEG 200
 e) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
 f) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
 mit NaOH neutralisiert
 g) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
 Glykol
 h) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
 Glykol
 i) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
 Diglyme
 j) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
 Glycerin
 k) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
 PEG 200

- 23 -

Beispiele II. 1a - y:

- a Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 = 30 : 70
 - b Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : Ca-Stearat = 30 : 70 : 5
 - c Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 = 30 : 70
 - d Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 = 20 : 80
 - e Dynacoll 7340 : Dynacoll 7140 = 30 : 70
 - f Dynacoll 8350 : Dynacoll 7220 = 30 : 70
 - g Dynacoll 8350 : Dynacoll 8250 = 50 : 50
 - h Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : Butylbenzylphthalat = 28,5 :
66,5 : 5
 - i Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : Butylbenzylphthalat = 27 : 63
: 10
 - j Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : Butylbenzylphthalat = 24 : 56 :
20
 - k Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Foral 85 = 30 : 60 : 10
 - l Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Bevitack 95 = 30 : 60 : 10
 - m Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Kristalex r F85 = 30 : 60 : 10
 - n Dynacoll 7110 : PES1 = 70 : 30
 - o Dynacoll 7360 : PES2 = 10 : 90
 - p Capa 240 : Dynacoll 7110 = 30 : 70
 - q Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Bentonit = 30 : 70 : 10
 - r Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Butylbenzylphthalat = 20 : 80 :
2,5.
 - s Dynacoll 7110 : PES3 = 70 : 30.
 - t Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Polyethylacrylat = 20 : 80 : 5.
 - u Dynacoll 7110 : PES4 = 70 : 30
 - v Dynacoll 7110 : PES5 = 70 : 30
 - w Dynacoll 7110 : PES6 = 60 : 40
- Mischungen aus Polyesterurethanen und Polyetherurethanen
- x - PES 4 33,3 %
- (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 8,4 : 0,8 : 9,7)
66,7 %

- 24 -

y - PES 4 7,5 %
- (Pluronic 6 800 : DMPA : Loxanol : TmXDI = 1 : 8,4 : 0,8 : 9,7)
63,7 %
- Dynacoll 7110 17,5 %
- PEG 600 11,3 %

- 25 -

Beispiele III. 1 a) - m)

- a) Terathane 1000 : Desmodur 44 : Abitol E : Dynacoll 7360 :
C-14-Alkohol
51,3 : 20,1 : 5,7 : 19,6 : 3,3,
- b) Terathane 1000 : Desmodur 44 : Abitol E : Dynacoll 7360 :
C-14-Alkohol
56,0 : 22,0 : 6,3 : 10,9 : 4,9,
- c) Terathane 1000 : Tolonate HDT : Abitol E : C-14-Alkohol
32,7 : 37,1 : 17,6 : 15,3,
- d) Terathane 1000 : Tolonate HDT : C-14-Alkohol
34,7 : 39,4 : 25,9,
- e) Terathane 1000 : Tolonate HDT : Abitol E : C-16-Alkohol
31,4 : 35,6 : 9,9 : 23,6,
- f) Terathane 1000 : Tolonate HDT : Abitol E : C-16-Alkohol :
C-8-Alkohol
32,6 : 36,9 : 14,8 : 10,2 : 5,5,
- g) WS1 : Dynacoll 7360 : Dynacoll 7130
62,5 : 33,3 : 4,2,
- h) WS2 : Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : Butylbenzylphthalat :
Aluminiumsilikat: Kristallex F 85
60 : 26,7 : 3,3 : 5,3 : 1,3 : 18,3,
- i) WS 1 : Dynacoll 7360 : Dynacoll 7100 : Abitol E :
Butylbenzylphthalat : Aluminiumsilikat : Kristallex F 85
57,3 : 21,3 : 1,0 : 1,3 : 8,5 : 2,6 : 5,3,
- k) WS3 : Dynacoll 7360 : Dynacoll 7100 : Butylbenzylphthalat :
Aluminiumsilikat
57,7 : 30,8 : 3,9 : 6,2 : 1,5,
- l) WS4 : Dynacoll 7140
88,3 : 11,8,
- m) WS4 : Dynacoll 7140
65,2 : 34,8.

III Untersuchungen

1. Verklebungen

Die Verklebungen wurden generell folgendermaßen durchgeführt:
Druck ca. 500 kPa, Geschwindigkeit: ca. 100 cm/sec, Raumtemperatur, Filmstärke: ca. 50 µm.

2. Durchgeführte Tests auf:

- a) Klebkraft nach 10 sec: Verkleben eines Kartonstreifens als Ring mit anschließendem Bewerten der Klebedauer (Angabe der Zeit): Verwendet wird ein Kartonstreifen mit der Größe 29,1 cm x 5 cm und der Stärke 250 g/m². Von der Kante aus gemessen, wird auf der einen Schmalseite des Streifens einseitig ein 2 cm breiter Bereich mit Klebstoff beschichtet. Danach wird der Streifen zu einem Ring gelegt und die Klebestelle 10 Sekunden zusammengedrückt. Gemessen wird die Zeit, bis der Ring wieder aufspringt.
- b) Klebekraft nach 1 Tag: Verkleben von Kopierpapier der Fa. Soennecken, nämlich 5015 Spezial Copier. Test auf Papierausriß nach einem Tag (Angabe des prozentualen Papierausisses bzw. Ausriß (P) / trennt auf (T)).
- c) Zugscherfestigkeit von Holz/Holz-Verklebungen: Zwei Buchenholz-Prüfkörper werden an ihrem Ende mit Klebstoff eingerieben und so zusammengelegt, daß die beiden mit Klebstoff versehenen Enden 2 cm überlappen (Klebefläche 2 cm x 2,5 cm). Die Prüfkörper werden mit zwei Klammern fixiert und nach 24 Stunden gemessen. Der Meßwert wird in N/mm² angegeben.
- d) Abrieb: Aufreiben auf Kopierpapier der Fa. Soennecken, nämlich 5015 Spezial Copier (Angabe von Schulnoten).
- e) Kristallinität: Messen der DSC-Kurven (S: Schmelzenthalpie, Schmelzpeaktemperatur. Der Peak kann strukturiert sein bzw. besteht aus mehreren Peaks. Angegeben ist die Temperatur für den größten Peak. - 1. Aufheizen; R: Rekristallisation,

- 27 -

Rekristallisationspektemperatur - 2. Aufheizen; -60 °C bis +100 °C, 10 °C/min, Abkühlen im Stickstoffstrom).

- f) Abbindeverhalten - Beurteilen der Kristallinität im Polarisationsmikroskop (Angabe der Kristallisationstendenz schnell, langsam, keine).
- g) Schmelzviskosität (Epprecht): 125 °C [Pas]

2. Testergebnisse

Tab. 1: Beispiel 1.

Untersuchungsmethode

	a	b [%]	c [N/mm ²]	d	e[mJ/mg °C]	f	g[Pas]
1.1a	> 24 h	40 %	0,1	3	S: 52 / 40	R: -28 / -31	-
1b	> 24 h	70 %	0,2	3	S: 53 / 42	R: -42 / -30	-
1c	> 24 h	50 %	0,3	4	S: 55 / 47	R: -47 / -2	langsam
1d	> 24 h	95 %	0,5	4	S: 48 / 42	R: -30 / -23	langsam
1e	> 24 h	10 %	0,4	4	S: 44 / 40	R: -38 / -16	langsam
1f	> 24 h	50 %	0,2	4	S: 40 / 44	R: -34 / -15	langsam
1g	> 24 h	95 %	1,4	5	S: 69 / 51	R: -39 / -20	lang.-schn.
1.2a			2,2				50
2b			2,0				40
2c			1,8				40
2d			0,6				> 256
2e			4				-
2f			0,2				-
2g			0,4				70
2h			3,7				100
2i			0,1				-
2j			0,3				-
2k			0,3				-

Tab. 2: Beispiele II. 1a) - 1)

Bei- spiel	d) Abrieb	a) Anfangsstack	Untersuchungsmethode			e) Schmelz-Peak	e) Rekrist.Peak
			c) Zugscherwert	b) Papierausriss	e) Schmelz-Peak		
II.1a)	3-4	> 24 h	0	0	31mJ/66°	-11mJ/-3°, 46°	
b)	3-4	> 24 h	0	0			
c)	2	> 24 h	0,2	50	30mJ/58°		
d)	2-3	> 24 h	0,5	90			
e)	3-4	1,5 h	0,77	0			
f)	4	> 24 h	0,34	0			
g)	1	20 min	0	0			
h)	3-4	> 24 h	0	0	27mJ/62°	-17mJ/0°, 34°	
i)	3	> 24 h	0,33	90	29mJ/53°	-18mJ/26°	
j)	4	> 10, <24 h	0,13	100	26mJ/56°	-21mJ/26°	
k)	2-3	> 24 h	0,02	0			
l)	2-3	> 24 h	0,35	0	29mJ/57°	-10mJ/43°	

Fortsetzung der Tabelle 2. Testergebnisse der Beispiele II. 1 m) bis y)

Bei- spiel d) Abrieb	a) Anfangsstack	Untersuchungsmethode			e) Rekrist.Peak
		b) Zugscherwert	c) Papierausriß	e) Schmelz-Peak	
m)	2-3	> 24 h	0,23	0	33mJ/59°
n)	2	> 24 h	1,30	90	29mJ/59°
o)	6	> 24 h	1,76	0	-8mJ/44°
p)	3	> 24 h	0,24	95	31mJ/59°
q)	3	> 24 h	0,23	90	28mJ/53°
r)	3	> 24 h	0,56	95	-16mJ/42°
s)	2-3	> 24 h	0,12	95	
t)	2-3	> 24 h	0,11	70	
u)	2-3	> 24 h	1,30	95	25mJ/52°
v)	2	> 24 h	0,85	95	-4mJ/38°
w)	2	> 24 h	0,26	95	27mJ/51°
x)	3	> 24 h	1,42	90	-12mJ/32°
y)	3	> 24 h	0,67	95	-16mJ/29°
					-19mJ/-5°
					-30mJ/-2,6°

Tab. 3: Beispiele III. 1a) - m)

Bei- spiel	d) Abrieb	a) Anfangstack	Untersuchungsmethode			e) Schmelz-Peak [mJ/mg/°C]	e) Rekrist.Peak [mJ/mg/°C]
			Zugscherwert [N/mm ²]	Papierausriß [%]			
III.1a)	5	> 1 h	0,35	30	9/45		
b)	4	3 h	0,81	60	11/42	-13/44	
c	5	4 h	0,51	40	7/45		
d	4	5 h	0,35	30	19/40		
e	2	> 24 h	0,45	30	32/40	-17/28	
f	1	> 24 h	1,13	100	41/56		
g	2	> 24 h	1,46	100	51/49	-20/33	
h	3	> 24 h	0,28	30	31/50		
i	2	> 24 h	1,27	80	37/54		
j	5	> 24 h	0,52	30	22/47	-10/30	
k	4	2 h	0,96	80	34/51		
l	4	> 24 h	1,71	100	39/59		
m	2	> 24 h	0,89	30	28/49		

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verkleben von Substraten mit einem wasserfreien bzw. wasserarmen, teilkristallinen, bei Raumtemperatur festen Klebstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man den Klebstoff durch innere und/oder äußere Reibung aktiviert, die Substrate mit dem dann klebrigen Klebstoff dazwischen zusammenfügt und schließlich das Gefüge durch Ruhenlassen innerhalb von wenigen Sekunden bis wenigen Tagen abbindet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der feste Klebstoff bei einer Gleitreibung auf einem Papier eine Filmdicke von 2 bis 200 µm, bevorzugt 10 bis 100 µm, bei einer Geschwindigkeit von 1 bis 500 cm/sec, bevorzugt 2 bis 100 cm/sec und bei einem Druck von 1,0 kPa bis 10 MPa, bevorzugt 5,0 kPa bis 5,0 MPa und vorzugsweise 10 kPa bis 1 MPa bei 20 °C erzeugt.
3. Wasserfreier bzw. wasserarmer, teilkristalliner bei Raumtemperatur fester Klebstoff, gekennzeichnet a) durch einen Kristallisationsgrad, ermittelt durch DSC, im Bereich von -40 °C bis +120 °C, dem eine Schmelzenthalpie von 10 bis 150 mJ/mg, bevorzugt 15 bis 80 mJ/mg, weiter bevorzugt 20 bis 70 mJ/mg entspricht, b) durch mindestens eine Kristallisationstemperatur, ermittelt durch DSC, bei 20 bis 110 °C, bevorzugt bei 30 bis 80 °C sowie c) durch eine Kristallisationsgeschwindigkeit von einigen Sekunden bis einigen Tagen, bestimmt durch Beobachtung in einem Polarisationsmikroskop.
4. Klebstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß er aus 25 bis 100 Gew.-% an Bindemittel und 0 bis 75 Gew.-% an Zusätzen besteht, wobei das Bindemittel aus

- 33 -

- a) mindestens einem teilkristallinen und b) mindestens einem amorphen und/oder flüssigen Polyester, Polyesteramid oder Polyesterurethan mit Molekulargewichten M_G von 1 000 bis 20 000 besteht.
5. Klebstoff nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß er neben dem Bindemittel noch folgende Zusätze enthält:
- a) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines kristallinitätsmodifizierenden Zusatzes,
 - b) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines feinteiligen wasserunlöslichen Pigments oder Füllstoffs, insbesondere aus folgender Gruppe: Alkalistearate, Graphit, Talkum, TiO_2 , Bentonit, Wollastonit, Kreide und pyrogene Kieselsäure (Aerosil), Magnesiumoxid und Glasfasern,
 - c) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 % mindestens eines nichtflüchtigen Weichmachers,
 - d) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines der folgenden Zusatzstoffe: Antioxidantien, Konservierungsstoffe, Farbstoffe und Gehruchsstoffe,
 - e) 0 bis 15, insbesondere 0 bis 5 Gew.-% Wasser und
 - f) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines Tackifiers.
6. Klebstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß er aus 25 bis 100 Gew.-% an Bindemittel und 0 bis 75 Gew.-% an Zusätzen besteht, wobei das Bindemittel auf Polyurethan bzw. einem Gemisch aus Polyurethanen basiert, welches aus folgenden Komponenten herstellbar ist:
- a) mindestens ein aliphatisches oder aromatisches Diisocyanat, vorzugsweise aus folgender Gruppe: MDI, TDI, HDI, IPDI sowie vor allem TMXDI,
 - b) mindestens ein kristallisierendes Polyester- oder Polyetherdiol, insbesondere aus folgender Gruppe:

- 34 -

- Polyethyenglykol mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 200 bis 40 000,
 - Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 200 bis 4 000,
 - Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Molekulargewicht von 200 bis 40 000, vorzugsweise einem Blockcopolymer mit der Struktur PEG/PPG/PEG und mit einem PEG-Anteil von 10 bis 80 Gew.-% sowie
 - ein Polyesterdiol, insbesondere Polycaprolacton mit einem Molekulargewicht von 200 bis 50 000,
- c) gegebenenfalls mindestens ein Diol, welches zur Ionenbildung befähigt ist, insbesondere zur Bildung von Carboxylaten sowie
- d) gegebenenfalls mindestens ein 3- oder höherwertiges Polyol wie Glycerin und TMP und
- e) gegebenenfalls mindestens ein hydrophobes Diol, insbesondere aus der Gruppe:
- Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 4 000 und
 - Alkandiol mit 1 bis 100, bevorzugt 2 bis 50, besonders bevorzugt bis 5 bis 30 C-Atomen,
wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu den Hydroxylgruppen im Bereich von 0,5 bis 1,2, insbesondere von 0,7 bis 1 variieren soll.
7. Klebstoff nach Anspruch 3 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß er neben dem Bindemittel noch folgende Zusätze enthält:
- a) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines kristallinitätsmodifizierenden Zusatzes, insbesondere aus folgender Gruppe: PEG, PPG, THF und Polyester,
 - b) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines feinteiligen wasserunlöslichen Pigments oder Füllstoffs, insbesondere aus

- 35 -

folgender Gruppe: Alkalistearate, Graphit, Talkum, TiO₂, Bentonit, Wollastonit, Kreide und pyogene Kieselsäure (Aerosil),

- c) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 % und insbesondere 0 bis 10 % mindestens eines nichtflüchtigen Weichmachers, insbesondere aus der Gruppe von folgenden wassermischbaren hydrophilen Weichmachern: Glycerin, Ethylenglykol und Diglyme sowie
 - d) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines der folgenden Zusatzstoffe: Antioxidantien, Konservierungsstoffe, Farbstoffe und Geruchsstoffe und
 - e) 0 bis 15, insbesondere 0 bis 5 Gew.-% Wasser.
8. Klebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er keine reaktiven Gruppen enthält und weniger als 10, insbesondere weniger als 5 % an flüchtigen Lösungsmitteln.
9. Klebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 8, gekennzeichnet durch seine geometrische Form, insbesondere in Form eines Stiftes mit kreisförmigem, ellipsenförmigem oder eckigem Querschnitt.
10. Herstellung des Klebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - das Bindemittel lösungsmittelfrei gegebenenfalls in Gegenwart von einem Katalysator herstellt,
 - das Bindemittel mit den Zusätzen sichtbar homogen mischt und
 - den Klebstoff formt.
11. Verfahren zum Verkleben von Substraten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß

- 36 -

vorzugsweise mindestens ein Substrat Papier, Pappe, Holz oder Textil ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verklebung durch Erwärmen oder durch Einwirkung von Wasser wieder gelöst wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/02194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09J5/00 C09J167/02 C09J175/04 C08G18/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,84 02144 (EASTMAN KODAK CO) 7 June 1984 see claims 1-5 see page 7, line 26 - page 8, line 35 ---	1,3,4, 10,11
X	US,A,4 131 714 (KARKOSKI JOSEPH ET AL) 26 December 1978 see claims 1-8 see column 3, line 20 - line 30 ---	1,3,4, 10,11
X	EP,A,0 421 154 (BAYER AG) 10 April 1991 see claims 1,8-10 see page 4, line 7 - line 16 ---	1,3,4, 10,11 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'V' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- 'A' document member of the same patent family

3

Date of the actual completion of the international search

6 September 1996

Date of mailing of the international search report

13.09.96

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/02194

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,2 135 684 (BOSTIK LTD) 5 September 1984 see claims 1,7 see page 2, line 10 - line 38 --- EP,A,0 405 329 (HENKEL KGAA) 2 January 1991 cited in the application see claims 1-13 -----	1
3		

Form PCT/ISA/318 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP 96/02194	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-8402144	07-06-84	CA-A- EP-A-	1236242 0126766	03-05-88 05-12-84
US-A-4131714	26-12-78	NONE		
EP-A-0421154	10-04-91	DE-A- CA-A- ES-T- JP-A- US-A-	3931845 2025815 2059940 3152112 5115073	04-04-91 24-03-91 16-11-94 28-06-91 19-05-92
GB-A-2135684	05-09-84	AU-B- AU-B- CA-A- EP-A- US-A-	558878 2517584 1212198 0120618 4618643	12-02-87 06-09-84 30-09-86 03-10-84 21-10-86
EP-A-0405329	02-01-91	DE-A- AU-B- AU-B- CA-A- WO-A- EP-A- HU-B- JP-T- US-A-	3921554 635754 5856890 2062950 9100322 0479845 212188 4506533 5371131	17-01-91 01-04-93 17-01-91 31-12-90 10-01-91 15-04-92 28-03-96 12-11-92 06-12-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 96/02194

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C09J5/00 C09J167/02 C09J175/04 C08G18/66
--

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 6 C09J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen
--

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN
--

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,84 02144 (EASTMAN KODAK CO) 7.Juni 1984 siehe Ansprüche 1-5 siehe Seite 7, Zeile 26 - Seite 8, Zeile 35 ---	1,3,4, 10,11
X	US,A,4 131 714 (KARKOSKI JOSEPH ET AL) 26.Dezember 1978 siehe Ansprüche 1-8 siehe Spalte 3, Zeile 20 - Zeile 30 ---	1,3,4, 10,11
X	EP,A,8 421 154 (BAYER AG) 10.April 1991 siehe Ansprüche 1,8-10 siehe Seite 4, Zeile 7 - Zeile 16 ---	1,3,4, 10,11 -/-

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
--

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'B' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifach erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Täglichkeit beruhend betrachtet werden

V Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Täglichkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeligend ist

* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

3

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 6.September 1996	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 13.09.96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchebehörde Europäischer Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tl. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Van Puymbroeck, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In:	nationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02194	

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB,A,2 135 684 (BOSTIK LTD) 5.September 1984 siehe Ansprüche 1,7 siehe Seite 2, Zeile 10 - Zeile 38 ---- A EP,A,0 405 329 (HENKEL KGAA) 2.Januar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-13 -----	1
3		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int.	nationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02194	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-8402144	07-06-84	CA-A-	1236242	03-05-88
		EP-A-	0126766	05-12-84
US-A-4131714	26-12-78	KEINE		
EP-A-0421154	10-04-91	DE-A-	3931845	04-04-91
		CA-A-	2025815	24-03-91
		ES-T-	2059940	16-11-94
		JP-A-	3152112	28-06-91
		US-A-	5115073	19-05-92
GB-A-2135684	05-09-84	AU-B-	558878	12-02-87
		AU-B-	2517584	06-09-84
		CA-A-	1212198	30-09-86
		EP-A-	0120618	03-10-84
		US-A-	4618643	21-10-86
EP-A-0405329	02-01-91	DE-A-	3921554	17-01-91
		AU-B-	635754	01-04-93
		AU-B-	5856890	17-01-91
		CA-A-	2062950	31-12-90
		WO-A-	9100322	10-01-91
		EP-A-	0479845	15-04-92
		HU-B-	212188	28-03-96
		JP-T-	4506533	12-11-92
		US-A-	5371131	06-12-94

A Bonding Process

This invention relates to a process for bonding substrates using a water-free or low-water, partly crystalline adhesive which is solid at room temperature, to the adhesive and to its production.

Processes for bonding substrates with adhesives solid at room temperature are known, thus, the hotmelt adhesives solid at room temperature are first heated until they become tacky and are then applied in the form of a melt to the substrates to be bonded. After the substrates have been fitted together, the hotmelt adhesives set physically and solidify on cooling through crystallization or an increase in viscosity. Raw materials for such hotmelt adhesives are, for example, polyethylene vinyl acetate, polyamide, polyester and polyurethane. One such PU hotmelt adhesive is described in **WO 94/13726**. This document claims a water-soluble, high molecular weight nonionic partly crystalline polyurethane as the basis for a hotmelt adhesive. The polyurethane is characterized by the following structural units:

- a) - O(-CH₂-CH₂-O)_n-,
where n = 8 to 500 and, more particularly, 20 to 300,
- b) - CO-NH-X-NH-CO-,
where X is an aliphatic or cycloaliphatic residue, more particularly a residue of m-tetramethyl xylene diisocyanate (TMXDI), and
- c) -O-Y-O-,
where Y is a hydrophobic residue, more particularly either
(-CH₂-CH(CH₃)-O)_m-CH₂-CH(CH₃)-,
(-CH₂-CH(C₂H₅)-O)_m-CH₂-CH(C₂H₅)- and
(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O)_m-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-
where m = 8 to 500 and, more particularly, 20 to 300,

or an alkylene or cycloalkylene group containing 2 to 44 carbon atoms and, more particularly, 6 to 36 carbon atoms,

c) making up 0 to 40% by weight, more particularly 2 to 30% by weight and preferably 5 to 25% by weight, based on a) + c) in the polyurethane.

Hotmelt adhesives have the general disadvantage that a heat source is required for melting.

Adhesives solid at room temperature which are suitable for bonding without melting, for example adhesive sticks, are also known. In order to bond substrates with an adhesive stick, the adhesive stick is simply drawn over the substrate to be bonded and the substrate thus coated with adhesive is fitted together with the other substrate. The adhesive which is tacky at room temperature sets by evaporation of the solvent or the water or by diffusion of the solvent or the water into the substrate.

One such adhesive stick is described in EP 405 329. The dimensionally stable, soft-rubbing adhesive stick consists of an aqueous formulation of a polyurethane as binder, a soap gel as the shaping gel-forming component and, if desired, auxiliaries. The polyurethane is a reaction product of a polyol or polyol mixture, an isocyanate component with a functionality of 2 or more, a component capable of salt formation in alkaline aqueous solution and/or a nonionic hydrophilic modifier and, if desired, a chain-extending agent. In Example 1d, a polyurethane was prepared from 29.7 parts by weight of isophorone diisocyanate, 100 parts by weight of polyethylene propylene glycol with an EO content of 10% and a molecular weight of 2,000, 6.8 parts by weight of dimethylol propionic acid and 2.2 parts by weight of NaOH. In the acetone process, an aqueous dispersion with a solids content of 36% by weight was prepared. Finally, the adhesive was produced from 82 parts by weight of this PU dispersion and 2 parts by weight of water, 7 parts by weight of glycerol, 3 parts by weight of PPG 600, 3 parts by weight of sodium palmitate and 3 parts by weight of sodium stearate. The adhesive had a melt

viscosity of 2.4 Pas at 60°C. An adhesive stick of the type in question has the disadvantage that it requires a sealed pack, otherwise it would be in danger of drying out and its properties would be adversely affected. In addition, paper curls under the effect of the high water content of the adhesive.

These disadvantages are avoided in an adhesive stick which consists of a solid adhesive component and a microencapsulated solvent (cf. **GB 995,524**). Unfortunately, this adhesive stick has the disadvantage that, after use, a skin forms over its surface and has to be laboriously removed before the adhesive stick can be used again.

The disadvantages of a water-based adhesive stick are also avoided by the adhesive stick based on wax, polypropylene and rosin according to **DE 20 22 464**. The stick is activated by frictional heat, the uppermost adhesive layer melting. On cooling, the stick sets almost instantaneously so that correction is no longer possible. In addition, the handling of this known stick is complicated by stringing. Finally, the presence of rosin has to be indicated on the label.

Against the background of this prior art, the problem addressed by the present invention was to provide a bonding process and an adhesive suitable therefor which would not have any of these disadvantages and would be easy to handle. This would include in particular little or no packaging, application under light pressure, a composition that would not have to be shown on a label and simple elimination of the bond as when required. The adhesive would be particularly suitable for paper and paperboard.

The solution provided by the invention is defined in the claims and consists in particular in a process for bonding substrates with an adhesive solid at room temperature which is characterized in that the adhesive is activated by internal and/or external friction, the substrates are fitted together with the now tacky adhesive in between and the adhesive is allowed to set by leaving for a few seconds to a few days.

To generate internal friction, volume elements of the adhesive are

moved relative to one another, for example by working between the fingers. The adhesive becomes tacky and may be used like an adhesive pad. However, the adhesive is preferably activated by external friction, for which purpose the adhesive and the substrate are rubbed together. The friction generated should be so great that a 2 to 200 µm thick film and, more particularly, a 10 to 100 µm thick film is obtained after the adhesive has been drawn over the substrate once at a speed of 1 to 500 cm/sec. and preferably 2 to 100 cm/sec. under a pressure of 1 kPa to 10 MPa, preferably 5 kPa to 5 MPa and more preferably 10 kPa to 1.0 MPa. These values apply for normal conditions (20°C/50% relative air humidity) and for a paper of the following quality: 5015 Spezial Copier manufactured by Soennecken.

The adhesive according to the invention is solid and partly crystalline at room temperature (20°C). It is characterized a) by a degree of crystallization, as determined by DSC at a temperature of -40°C to +120°C, to which corresponds an enthalpy of fusion of 10 to 150 mJ/mg, preferably 15 to 80 mJ/mg and, more preferably, 20 to 70 mJ/mg, b) by at least one crystallization temperature at 20 to 110°C and, more particularly, at 30 to 80°C and c) by a crystallization rate of a few seconds to several days, more particularly 30 seconds to 30 minutes. The enthalpy of fusion is determined by DSC. The crystallization temperature is determined by DSC as the temperature at which the melting peak passes through its extremum. The crystallization rate is determined by observing a tacky layer under a polarization microscope.

In view of the significance of these parameters to the bonding process, the adhesive is assumed to work as follows: the crystalline regions are converted into an amorphous form by the mechanical action of rubbing. This amorphous form produces the tackiness. As long as the adhesive does not recrystallize, it remains tacky. After recrystallization, the adhesive loses its tackiness and develops its ultimate strength.

25 to 100% by weight, more particularly 30 to 99% by weight and preferably 60 to 98% by weight of the adhesive according to the invention

consists of at least one binder and 0 to 75% by weight, more particularly 0.1 to 70% by weight and preferably 0.5 to 40% by weight of additives. The binder also acts as the shaping substance. The main function of these additives is to influence crystallization, tackiness and rubbing behavior. In addition, however, they may perform the usual functions, i.e. stabilization, preservation, coloring, etc.

In one preferred embodiment, the binder generally consists of A) at least one partly crystalline polyester component and B) at least one amorphous and/or liquid polyester component. Both binder components A) and B) are insoluble in water, i.e. less than 10 g and, more particularly, less than 1 g dissolves in 100 ml of water at 20°C. They have an average molecular weight MW_w of 1,000 to 25,000 and, more particularly, 2,000 to 15,000. Given suitable crystallinity, the A component may make up 100%. The quantity ratio of crystalline component to amorphous component is crucial. In general, the partly crystalline polyester should make up from 5 to 95% by weight, preferably from 15 to 60% by weight and more preferably from 20 to 40% by weight.

Components A and B should have only limited compatibility with one another so that, morphologically, a mixture of crystalline and amorphous regions is discernible (by observation under a polarization microscope, DSC, X-ray examination). Nevertheless, an apparently homogeneous distribution is macroscopically present and should not change with time. There should be no signs of separation, even at elevated storage temperatures. To achieve compatibility, a compatibilizer, for example a special polyester plasticizer or a special block polymer, may even be used. However, compatibility is preferably stabilized by chemically combining components A and B with one another, for example by subsequent chemical attachment of active groups to polyisocyanates.

Polyesters in the context of the present invention are understood to be polymers predominantly containing ester groups in the main chain. However,

they are also intended to encompass polymers predominantly containing ester groups in their comb-like side chains, for example polyacrylates in which the alcohol component contains from 1 to 18 carbon atoms and preferably 1 to 8 carbon atoms. The other groups may be amide groups (polyester amides) or urethane groups (polyester urethanes).

Pure polyesters with the ester groups in the main chain are preferably used.

Basically, any monomers which, after polymerization, form ester bonds in the main chain (including polycarbonates) are suitable for production of the PES. In addition to carbon atoms, they may also contain hetero atoms (S, N, halogens, P). Besides acid and alcohol functions, other functional groups may also be present. In particular any monomers of the type already used for PES or the PES component of PUR hotmelt adhesives may be employed. The terminal groups of the polyesters may be modified by after-reaction, for example by esterification and transesterification. The terminal groups are preferably OH, -COOH or urethane groups. The structural units for the polyesters are dicarboxylic acids, hydroxycarboxylic acids and diols.

The dicarboxylic acid structural units may be used in any reactive form, for example as free acid, acid chloride, ester (especially methyl ester), etc. Suitable acids are aliphatic polycarboxylic acids, especially dicarboxylic acids containing 1 to 36 carbon atoms, unsaturated and aromatic dicarboxylic acids and dicarboxylic acids containing the hetero atoms S, N and halogens (bromoterephthalic acid, fluoroterephthalic acid). Specific examples of such acids are oxalic acid, malonic acid, sebacic acid, azelaic acid, decane dicarboxylic acid, dodecane dicarboxylic acid, dimethyl-1,4-cyclohexane dicarboxylic acid ester, p-phenylene diacetic acid, 2,5-dimethyl terephthalic acid, methyl terephthalic acid, 2,6-naphthyl dicarboxylic acid, 4,4'-isopropyl dibenzoic acid, 1,2-ethylenedioxy-4,4'-dibenzoic acid, 4,4'-dibenzoic acid (diphenic acid), sulfonyl-4,4'-dibenzoic acid. Succinic acid, glutaric acid, adipic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, phthalic acid and macro-

monomers (prepolymers) containing more than 36 carbon atoms are particularly suitable.

Hydroxycarboxylic acid structural units may also be used in any reactive form, for example as free acid, acid chloride, ester (especially methyl ester), etc. Aliphatic hydroxycarboxylic acids containing several hydroxy and carboxylic acid groups, but preferably one hydroxy group and one carboxylic acid group, and 2 to 36 carbon atoms are suitable. The same applies to unsaturated and aromatic hydroxycarboxylic acids and to hydroxycarboxylic acids containing hetero atoms, such as S, N and halogens. Specific examples of suitable hydroxycarboxylic acids are 4-hydroxybenzoic acid, pivalolactones, ϵ -caprolactones, 6-hydroxy-2-naphthoic acid, lactic acid and glycolic acid.

The polyol structural units may also be used in any reactive form, for example as free alcohol, ester (especially acetic acid ester), etc. Aliphatic polyols, especially diols containing 1 to 36 carbon atoms, are suitable. The same applies to unsaturated and aromatic polyols and to polyols containing the hetero atoms S, N and halogens. Specific examples of suitable polyols are propane-1,2-diol, propane-1,3-diol, butane-1,4-diol, 1,4-cyclohexane dimethanol, 2,2-dimethyl propane-1,3-triol, decanediol, 4,4'-dihydroxy-1,1'-biphenyl, di-p-hydroxyphenyl propane, 1,4-hydroquinone, bicyclo-[2.2.2]-octane dimethylene glycol, methyl-p-phenylene glycol



where n = 1 to 30 (even in the m-position). Preferred polyols are pentane-1,4-diol, ethylene glycol, hexane-1,6-diol, butane-2,3-diol, neopentyl glycol, 2-methyl butane-1,4-diol and macromonomers (prepolymers) containing more than 36 carbon atoms, for example polyethylene glycol or poly(tetrahydrofuran) diol.

Other suitable monomers and the relationship between monomers and

crystallinity are well-known to the expert (see, for example, **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, keyword “**Polyesters**”, pages 62 to 128).

Polyester amides are copolymers containing amide and ester groups in the main chain. A statistical copolymer is produced by co-condensation of the monomers. The monomers may be diacids, diamines, diols, amino acids, hydroxy acids corresponding to the list for polyesters apart from the terminal groups. They may be used in any reactive form. Block copolymers may be obtained from various polyester blocks by linkage of, for example, carboxylic-acid-terminated polyesters with diisocyanates (or NCO-terminated prepolymers). (Di)carboxylic acids may also be reacted with bisoxazolines or oxazolidin-2-ones. Block copolymers may also be obtained from polyamides and polyesters with the aid of isocyanates or by transesterification or transamidation. The structural units for the polyesters and the polyamides were mentioned above in reference to the polyesters. They are corresponding compounds with amino groups instead of hydroxyl groups. Preferred structural units are again diamines and diacids or amino- and acid-functionalized monomers, such as lactam.

In another preferred embodiment, the binder is a polyurethane which can be produced from the following components:

- a) at least one aliphatic or aromatic diisocyanate, more particularly MDI, TDI, HDI, IPDI and, above all, TMXDI,
- b) at least one crystallizing diol, more particularly from the following group:
 - polyethylene glycol with an average molecular weight (number average) in the range from 200 to 40,000, more particularly in the range from 1,500 to 15,000 and preferably in the range from 4,000 to 8,000,
 - polytetrahydrofuran with a molecular weight in the range from 200 to 4,000 and more particularly in the range from 1,000 to 3,000,
 - a copolymer of ethylene oxide and propylene oxide with a

molecular weight in the range from 200 to 40,000 and preferably in the range from 400 to 10,000, the copolymer best being a block copolymer of the PEG/PPG/PEG type with a PEG content of 10 to 80% and, optionally,

- polyester diol, more particularly a polycaprolactone diol with a molecular weight in the range from 200 to 50,000 and more particularly in the range from 200 to 5,000,
- c) optionally at least one diol capable of forming ions, more particularly carboxylate, sulfate or ammonium ions,
- d) optionally at least one polyol with a functionality of 3 or more, such as glycerol and TMP, and
- e) optionally at least one hydrophobic diol, more particularly from the following group:
 - polypropylene glycol with a molecular weight in the range from 200 to 4,000 and more particularly in the range from 500 to 2,000 and
 - an alkanediol containing 1 to 100 carbon atoms, more particularly 2 to 50 carbon atoms and preferably 5 to 30 carbon atoms, the ratio of the isocyanate groups to the hydroxyl groups being variable from 0.5 to 1.2:1 and more particularly from 0.7 to 1:1.

The polyurethanes may be produced both in a one-stage process and in a two-stage process. In the two-stage process, a prepolymer is initially prepared by partly prereacting the polyols, for example the hydrophilic polyols, with the diisocyanate. The remaining polyol is then added.

However, the polyurethane according to the invention is preferably produced in a one-stage process. In this process, all the starting materials are initially mixed in the presence of an organic solvent at a water content of less than 0.5% by weight. The mixture is heated for about 1 to 30 hours and more particularly for 1 to 5 hours to a temperature of 70 to 200°C, more particularly to a temperature of 80 to 170°C and preferably to a temperature of 130 to 170°C. The reaction time can be shortened by the presence of

catalysts, more particularly tertiary amines, for example triethylamine, dimethyl benzylamine, bis-dimethylaminoethyl ether and bis-methylamino-methyl phenol. Particularly suitable catalysts are 1-methyl imidazole, 2-methyl-1-vinyl imidazole, 1-allyl imidazole, 1-phenyl imidazole, 1,2,4,5-tetramethyl imidazole, 1-(3-aminopropyl)-imidazole, pyrimidazole, 4-dimethylaminopyridine, 4-pyrrolidinopyridine, 4-morpholinopyridine, 4-methyl pyridine. However, the one-stage process is preferably carried out without a catalyst. It is also advisable to leave out the solvent. Suitable solvents are inert organic liquids with a boiling point below 200°C at normal pressure, more particularly acetone.

The polyester urethanes are prepared in known manner from polyester polyols and polyisocyanates, more particularly from polyester diols and diisocyanates. The polyester polyols were described earlier on. They may be reacted both with aliphatic isocyanates and with aromatic isocyanates. Preferred diisocyanates are NDI, HDI, CHDI, IPDI, TMDI, m-TMXDI, p-TMXDI, H₁₂-MDI, PPDI, 2,4-TDI, 80:20-TDI, 65:35-TDI, 4,4'-MDI, polymer-MDI and n-TMI. Other suitable isocyanates are DDI 1410, TDI, MDI, 2,4'-MDI; Desmodur R, Desmodur RI, IEM and m-phenylene diisocyanate.

These and other polyisocyanates are well-known to the expert (see **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, keyword "Polyurethanes", pages 244 to 248). The polyester urethanes are preferably terminated by OH, COOH, ester and urethane groups.

Polyester urethanes (polyether urethanes) modified by terminal groups are produced by initially preparing polyester urethanes (polyether urethanes) containing terminal NCO groups. The free terminal NCO groups are then reacted with preferably mono-reactive compounds known from urethane chemistry. For example terminal alkyl groups containing 4 to 22 carbon atoms may be introduced via fatty alcohols. Reactions with aromatic alcohols and polyesters containing an OH or COOH group are also mentioned.

In one particularly preferred embodiment of the adhesive according to

the invention, an NCO-terminated prepolymer based on an aromatic or cycloaliphatic isocyanate and a polyglycol is initially prepared, after which those NCO groups which have not been reacted off in this substoichiometric reaction are saturated with aliphatic alcohols containing 4 to 22 carbon atoms, with aromatic alcohols or with OH- or COOH-terminated polyesters so that reaction products free from reactive groups are formed.

Polyester/polyurethane mixtures may also be used as the binder. The polyurethane may be a polyester urethane or a polyether urethane or a mixture of a polyester urethane and a polyether urethane.

In addition to the binder, the adhesive may contain the following additives:

- a) 0 to 50% by weight and more particularly 0 to 20% by weight of at least one crystallinity-modifying additive, more particularly from the following group: salts of aromatic and aliphatic carboxylic acids (for example Ca stearate), wax, polyacrylate, polyethylene, polyvinyl acetate, polyamide, polyurethane and polyvinyl chloride and also polyester or polyurethane where the binder is a polyurethane or a polyester,
- b) 0 to 20% by weight, more particularly 0 to 10% by weight and preferably 0.1 to 5% by weight of at least one fine-particle water-insoluble pigment or filler, more particularly from the following group: alkali metal stearate, graphite, talcum, TiO₂, highly disperse silica (Aerosil), bentonite, wollastonite, chalk, magnesium oxide and glass fibers,
- c) 0 to 30% by weight and more particularly 0 to 10% by weight of at least one non-volatile plasticizer, above all from the group of phthalates, sebacates, phosphates, for example: diphenyl phthalate, benzylbutylphthalate, trioctyl phosphate and n-ethyl-o,p-toluene sulfonamide,
- d) 0 to 5% by weight and more particularly 0 to 2% by weight of at least one of the following additives: antioxidants, preservatives and dyes,

- e) water and
- f) 0 to 30% by weight and more particularly 0 to 10% by weight of at least one tackifier, above all from the following group: terpene/phenol resin, rosin/glycerol ester, polycyclopentadiene resin, hydrocarbon resin and methyl styrene/styrene copolymer.

The type and quantity of additives do of course vary according to the binder. The above list applies above all to polyesters. For polyurethanes, more particularly polyether urethanes, recommended crystallinity modifiers are PEG, PPG, PTHF and/or a polyester added in quantities of 0 to 50% by weight and more particularly 10 to 40% by weight. Additions of 0 to 50% by weight, more particularly 0 to 30% by weight and above all 0 to 10% by weight of at least one water-miscible hydrophilic plasticizer from the group consisting of glycerol, ethylene glycol and diglyme are recommended as the non-volatile plasticizer.

The water content of the adhesive is between 0 and 15% by weight and, more particularly, is well below 5% by weight, as measured by the Karl Fischer method. The percentages by weight shown are based on the adhesive as a whole.

The plasticizers all have a boiling point above 150°C at normal pressure. Accordingly, the adhesive is substantially free from readily volatile solvents.

The binder and the additives are mixed in the melt, preferably until no differences in homogeneity are visually discernible.

The adhesive thus obtained may be brought into any required shape, for example flakes, films or sticks. Adhesive sticks with a circular, elliptical or angular cross-section are preferred.

In its ready-to-use form, the adhesive no longer contains any reactive groups. Finally, it contains less than 10% by weight and preferably less than 5% by weight of volatile organic constituents with a boiling temperature below 150°C.

The adhesive according to the invention is suitable above all for bonding substrates. To this end, the adhesive is activated by internal and/or external friction, the substrates are fitted together with the now tacky adhesive in between and, finally, the adhesive is allowed to set by leaving for a few seconds to a few days.

When the adhesive is rubbed onto paper, a 2 to 200 µm and preferably 10 to 100 µm thick film is formed at a speed of 1 to 500 cm/sec. and preferably 2 to 100 cm/sec., under a pressure of 1.0 kPa to 10 MPa, preferably 5.0 kPa to 5.0 MPa and more preferably 10 kPa to 1 MPa and at a temperature of 20°C.

The adhesive according to the invention has the following advantages:

- It requires little or no packaging for normal ambient conditions (20°C/50% relative air humidity).
- Its composition does not have to be shown on a label.
- It is non-inflammable.
- It is mechanically activated by rubbing under light pressure.
- It is non-stringing.
- The bond can be broken by heating.
- Paper does not curl after application of the adhesive.
- The setting rate of the adhesive is very high: the adhesive feels dry (and non-tacky) only a few seconds after application.
- The adhesive is easy to produce by virtue of its rapid recrystallization and its low melt viscosity.

The properties mentioned above apply above all to PES binders. Some other binders produce other positive properties. For example, the polyether urethanes are easy to wash out from fabrics or at least their binding effect can be eliminated with water. Recrystallization can also be delayed so that the bond can be corrected.

The invention is illustrated by the following Examples:

I. Starting materials

1). Starting materials for PES

- Dynacoll 7360, a partly crystalline copolyester based on adipic acid and hexanediol with a hydroxyl value of 27 to 34 mg KOH/g (DIN 53240), an acid value of < 2 mg KOH/g (DIN 53402), a melting point of 60°C (DSC), a softening point of 65°C (R + B, ISO 4625), a viscosity of about 2,000 mPa·s at 80°C (Brookfield LVT 4) and a molecular weight (from the hydroxyl value) of about 3,500.
- Dynacoll 7140, an amorphous copolyester based on terephthalic acid, isophthalic acid, ethylene glycol, butane-1,4-diol and hexanediol with a hydroxyl value of 18 to 24 mg KOH/g (DIN 53240), an acid value of < 2 mg KOH/g (DIN 53402), a glass transition temperature of about +40°C (DSC), a softening point of 90°C (R + B, ISO 4625), a viscosity of 100 mPa·s at 130°C (Brookfield LVT 4) and a molecular weight (from the hydroxyl value) of about 5,500.
- Dynacoll 7110, an amorphous copolyester based largely on terephthalic acid, pentane-1,4-diol and hexanediol with a hydroxyl value of 50 to 60 mg KOH/g (DIN 53240), an acid value of 8 to 12 mg KOH/g (DIN 53402), a glass transition temperature of +10°C (DSC), a softening point of 60°C (R + B, ISO 4625), a viscosity of 10 Pa·s at 100°C (Brookfield LVT 4) and a molecular weight (from the hydroxyl value) of 2,000.
- Dynacoll 7220, a liquid copolyester based on terephthalic acid, adipic acid, 2-methylbutane-1,4-diol and butane-1,4-diol with a hydroxyl value of 27 to 34 mg KOH/g (DIN 53240), an acid value of < 2 mg KOH/g (DIN 53402), a glass transition temperature of -20°C (DSC), a viscosity of 5 Pa·s at 100°C (Brookfield LVT 4) and a molecular weight (from the hydroxyl value) of about 3,500.
- Dynacoll 7340, a partly crystalline copolyester with a hydroxyl value of 27 to 34 mg KOH/g (DIN 53240), an acid value of < 2 mg KOH/g (DIN

53402), a melting point of 92°C (DSC), a glass transition temperature of -40°C (DSC), a softening point of 100°C (R + B, ISO 4625), a viscosity of 3 Pa·s at 130°C (Brookfield LVT 4) and a molecular weight (from the hydroxyl value) of about 3,500.

- Dynacoll 8350, a carboxyl-containing copolyester with an acid value of 26 to 30 mg KOH/g (DIN 32402), a glass transition temperature of -50°C (DSC), a viscosity of 140 Pa·s at 20°C (Brookfield LVT 4) and a molecular weight of about 4,000.
- Dynacoll 8250, a carboxyl-containing copolyester with an acid value of 15 to 19 mg KOH/g (DIN 32402), a glass transition temperature of -50°C (DSC), a viscosity of 140 Pa·s at 20°C (Brookfield LVT 4) and a molecular weight of 6,000.

Dynacoll is a trademark of Hüls AG.

- Capa 240 is a trademark of Interox Chemicals Ltd. for a linear poly- ϵ -caprolactone with a hydroxyl value of 28 mg KOH/g, an acid value of < 0.5 mg KOH/g, a melting range of 55 to 60°C and a molecular weight of about 4,000.
- PES1 is a polyester urethane of Dynacoll 7360 and Desmodur W in a molar ratio of 2:1.
- PES2 is a polyester urethane of Dynacoll 7360, Dynacoll 7140 and Desmodur W in a molar ratio of 1:2:2.
- PES3 is a polyester urethane of Dynacoll 7360 and TMXDI in a molar ratio of 2:1.
- PES4 is a polyester urethane of Dynacoll 7360 and IPDI in a molar ratio of 2:1.
- PES5 is a polyester urethane of Dynacoll 7360 and 2,4'-MDI in a molar ratio of 2:1.
- PES6 is a polyester urethane modified with terminal octyl dodecanol groups: Dynacoll 7360 and IPDI are reacted in a molar ratio of 2:3. The product of this reaction is reacted with octyl dodecanol so that the

NCO content is below 0.01% and the molar ratio of polyester to diisocyanate to alcohol is 2:3:2.

- Foral-85 is a trademark of Hercules for a hydrogenated rosin/glycerol ester with an acid value of 9 mg KOH/g, a softening temperature of 80°C (R + B) and a viscosity of 100 mPa·s at 160°C (Brookfield).
- Kristalex F85 is a trademark of Hercules for an α -methyl styrene/styrene copolymer with a softening point of about 85°C (R + B).
- Bevitak 95 is a trademark of Bergvik for a tackifier.
- Desmodur W is a trademark of Bayer AG for 12-H-MDI.

2. Starting materials for polyurethanes

- a) - Diisocyanate = TMXDI, IPDI, MDI
 - triisocyanate of hexamethylene diisocyanate (Tolonate HDT, Rhone-Poulenc)
- b) - Diols:
 - Loxanol = 1,12-C₁₈-diol
 - DMPA = dimethylol propionic acid
 - Pluronic 6800 = PEG-PPG-PEG block copolymer containing 20% PPG: MW 8,500
 - PTHF 2000 = polytetrahydrofuran, MW 2,000
 - PEG 6000 = polyethylene glycol, MW 6,000
- Abitol E is a trademark of Hercules for a technical hydroabietyl alcohol containing 4.75% OH and having a viscosity of 40,000 mPa·s at 40°C.
- Terathane 1000 is a trademark of BASF for a polytetramethylene ether glycol with a molecular weight of 1,000.
- WS 1 is a reaction product of Terathane 1000 and Desmodur V 44 in an OH:NCO ratio of 1:1.5, excess NCO groups being reacted with C₁₂/C₁₀ alcohol in a ratio of 20:80.
- WS2 is a reaction product of the following starting materials in the ratio shown:

Terathane 1000 : Tolonate HDT : Abitol E : C₁₆ alcohol = 31.4 : 35.6 : 9.4 : 23.6.

- WS3 is a reaction product of the following starting materials in the ratio shown:

Terathane 1000 : Tolonate HDT : Abitol E : C₁₂ alcohol = 22.5 : 31.8 : 14.7 : 16.1.

- WS4 is a reaction product of the following starting materials in the ratio shown:

Terathane 1000 : Tolonate HDT : Abitol E : C₁₄ alcohol : C₁₆ alcohol = 21.5 : 35.6 : 14.3 : 5.1 : 13.5.

3. Additives

- PEG 600 = polyethylene glycol, MW 600
- PEG 1550 = polyethylene glycol, MW 1550
- PEG 35000 = polyethylene glycol, MW 35,000
- Bentonite
- Ca stearate

II. Production

1. In Examples I, 1a - g and III., the PU was produced as in Example I.

2 except that the diols were also freed from water.

2. in Examples I. 2a - k, the PU was produced as follows:

The PEG 6000 (Lipoxol, Hüls) and the dimethylol propionic acid (Angus Chemie) were freed from water for 2 h at 80°C in an oil pump vacuum. m-TMXDI (Cyanamid) is then added and the mixture is heated to 145°C. The theoretical NCO content of 0% residual NCO is reached after 2 h.

3. The adhesive was produced as follows from the binder and the additives:

The individual components were combined and melted together with

stirring. Stirring is continued until a homogeneous mixture is present.

The melt was poured into molds and removed therefrom after 24 h.

The Examples are based on the following compositions (parts by weight):

4. Compositions

Examples I. 1a - g:

[% by weight]

- a) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 8.4 : 0.8 : 9.7)
PEG 600
Ca stearate
5%
75%
- b) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 8.4 : 0.8 : 9.7)
PEG 600
Bentonite
5%
20%
- c) PU (PEG 6000 : DMPA : Loxanol : TMXDI : PTHF 2000 = 0.76 : 8.4 : 0.8 : 9.2 : 0.24)
PEG 600
Bentonite
5%
85%
- d) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 8.4 : 0.8 : 9.7)
PEG 600
Bentonite
5%
15%
- e) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 16.7 : 0.8 : 17.6)
PEG 600
Bentonite
5%
70%
- f) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 16.7 : 0.8 : 17.6)
PEG 600
PEG 35000
Bentonite
30%
69%
- g) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 16.7 : 0.8 : 17.6)
PEG 1550
Bentonite
30%
70%

Examples I. 2a - k

		[% by weight]
a)	PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8.37 : 8.9)	100%
b)	PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 0.86 : 1.67)	100%
c)	PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 15 : 15.2)	100%
d)	PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 15 : 15.2) PEG 200	50% 50%
e)	PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8.37 : 8.9)	100%
f)	PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8.37 : 8.9) Neutralized with NaOH	100%
g)	PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8.37 : 8.9) Glycol	90% 10%
h)	PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8.37 : 8.9) Glycol	70% 30%
i)	PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8.37 : 8.9) Diglyme	70% 30%
j)	PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8.37 : 8.9) Glycerol	50% 50%
k)	PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8.37 : 8.9) PEG 200	50% 50%

Examples II. 1a - v

- a Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 = 30 : 70
- b Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : Ca stearate = 30 : 70 : 5
- c Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 = 30 : 70
- d Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 = 20 : 80
- e Dynacoll 7340 : Dynacoll 7140 = 30 : 70
- f Dynacoll 8350 : Dynacoll 7220 = 30 : 70
- g Dynacoll 8350 : Dynacoll 8250 = 50 : 50
- h Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : butylbenzylphthalate = 28.5 : 66.5 : 5
- i Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : butylbenzylphthalate = 27 : 63 : 10
- j Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : butylbenzylphthalate = 24 : 56 : 20
- k Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Foral 85 = 30 : 60 : 10
- l Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Bevitack 95 = 30 : 60 : 10
- m Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Kristalex r F85 = 30 : 60 : 10
- n Dynacoll 7110 : PES1 = 70 : 30
- o Dynacoll 7360 : PES2 = 10 : 90
- p Capa 240 : Dynacoll 7110 = 30 : 70
- q Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : bentonite = 30 : 70 : 10
- r Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : butylbenzylphthalate = 20 : 80 : 2.5
- s Dynacoll 7110 : PES3 = 70 : 30
- t Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : polyethyl acrylate = 20 : 80 : 5
- u Dynacoll 7110 : PES4 = 70 : 30
- v Dynacoll 7110 : PES5 = 70 : 30
- w Dynacoll 7110 : PES6 = 60 : 40

Mixtures of polyester urethanes and polyether urethanes

- x - PES 4 33.3%
 - (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 8.4 : 0.8 : 9.7) 66.7%
- y - PES 4 7.5%
 - (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 8.4 : 0.8 : 9.7) 63.7%
 - Dynacoll 7110 17.5%
 - PEG 600 11.3%

Examples III. 1a) - m)

- a) Terathane 1000 : Desmodur 44 : Abitol E : Dynacoll 7360 : C₁₄ alcohol
51.3 : 20.1 : 5.7 : 19.6 : 3.3
- b) Terathane 1000 : Desmodur 44 : Abitol E : Dynacoll 7360 : C₁₄ alcohol
56.0 : 22.0 : 6.3 : 10.9 : 4.9
- c) Terathane 1000 : Tolonate HDT : Abitol E : C₁₄ alcohol
32.7 : 37.1 : 17.6 : 15.3
- d) Terathane 1000 : Tolonate HDT : C₁₄ alcohol
34.7 : 39.4 : 25.9
- e) Terathane 1000 : Tolonate HDT : Abitol E : C₁₆ alcohol
31.4 : 35.6 : 9.9 : 23.6
- f) Terathane 1000 : Tolonate HDT : Abitol E : C₁₆ alcohol : C₈ alcohol
32.6 : 36.9 : 14.8 : 10.2 : 5.5
- g) WS1 : Dynacoll 7360 : Dynacoll 7130
62.5 : 33.3 : 4.2
- h) WS2 : Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : butylbenzylphthalate : aluminium silicate : Kristallex F 85
60 : 26.7 : 3.3 : 5.3 : 1.3 : 18.3
- i) WS1 : Dynacoll 7360 : Dynacoll 7100 : Abitol E : butylbenzylphthalate : aluminium silicate : Kristallex F 85
57.3 : 21.3 : 1.0 : 1.3 : 8.5 : 2.6 : 5.3
- k) WS3 : Dynacoll 7360 : Dynacoll 7100 : butylbenzylphthalate : aluminium silicate
57.7 : 30.8 : 3.9 : 6.2 : 1.5
- l) WS4 : Dynacoll 7140
88.3 : 11.8
- m) WS4 : Dynacoll 7140
65.2 : 34.8

III Tests

1. Bonds

Bonding was generally carried out as follows: pressure about 500 kPa, speed: about 100 cm/sec., room temperature, film thickness: about 50 µm.

2. Tests were carried out to determine:

- a) Adhesive strength after 10 secs.: the ends of a strip of cardboard were joined to form a ring and the adhesion time was subsequently evaluated (result expressed as time). A strip of cardboard measuring 29.1 cm x 5 cm for a thickness of 250 g/m² is used. Measuring from the edge, a 2 cm wide margin of one narrow side of the strip is coated with adhesive on one side. The ends of the strip are then joined together to form a ring and pressed together for 10 seconds. The time elapsing before the ring breaks open again is measured.
- b) Adhesive strength after 1 day: Soennecken copier paper (5015 Spezial Copier) is bonded with the adhesive. Test for tearing of paper after 1 day (percentage of paper torn (P) / separation (T)).
- c) Tensile shear strength of wood/wood bonds: two beechwood test specimens are coated with adhesive at their ends and fitted together in such a way that the two adhesive-coated ends overlap by 2 cm (area bonded 2 cm x 2.5 cm). The test specimens are fixed with two clamps and measured after 24 hours. The result is expressed in N/mm².
- d) Rubbing: rubbing onto Soennecken copier paper (5015 Spezial Copier). The result is expressed as school marks.
- e) Crystallinity : measurement of the DSC curves (S: enthalpy of fusion, peak melting temperature. The peak may be structured or consists of several peaks. The temperature for the largest peak is shown. 1st heating; R: recrystallization, peak recrystallization temperature - 2nd heating; -60°C to +100°C, 10°C/min., cooling in

- a stream of nitrogen).
- f) Setting behavior - evaluation of crystallinity under a polarization microscope (tendency to crystallize characterized as rapid, slow or "none").
 - g) Melt viscosity (Epprecht): 125°C [Pas]

2. Test results

Table 1: Example I.

	a	b[%]	c[N/mm ²]	d	e[mJ/mg °C]	f	g[Pas]
	Test						
1.	1a	> 24 h	40%	0.1	3	S: 52 / 40 R: -28 / -31	-
1b	> 24 h	70%	0.2	3	S: 53 / 40 R: -42 / -30	-	
1c	> 24 h	50%	0.3	4	S: 55 / 47 R: -47 / - 2	Slow	
1d	> 24 h	95%	0.5	4	S: 48 / 42 R: -30 / -23	Slow	
1e	> 24 h	10%	0.4	4	S: 44 / 40 R: -38 / -16	Slow	
1f	> 24 h	50%	0.2	4	S: 40 / 44 R: -34 / -15	Slow	
1g	> 24 h	95%	1.4	5	S: 69 / 51 R: -39 / -20	Slow - rapid	
1.	2a		2.2				50
2b			2.0				40
2c			1.8				>256
2d			0.6				-
2e		4					-
2f			0.2				70
2g			0.4				100
2h			3.7				-
2i			0.1				-
2j			0.3				-

WO 96/37566

2K

0.3

26

PCT/EP96/02194

Table 2. Examples II. 1(a) - l)

Example No.	d) Rubbing	a) Early tack	c) Tensile-shear strength	b) Paper torn	Test method		e) Recryst. peak
					e)	Melting peak	
II. 1a)	3-4	>24 h	0	0	31mJ/66°	-11mJ/-3°, 46°	
b)	3-4	>24 h	0	0			
c)	2	>24 h	0.2	50	30mJ/58°		
d)	2-3	>24 h	0.5	90			
e)	3-4	1.5 h	0.77	0			
f)	4	>24 h	0.34	0			
g)	1	20 mins.	0	0			
h)	3-4	>24 h	0	0	27mJ/62°	-17mJ/0°, 34°	
i)	3	>24 h	0.33	90	29mJ/53°	-18mJ/26°	
j)	4	>10, <24 h	0.13	100	26mJ/56°	-21mJ/26°	
k)	2-3	>24 h	0.02	0			
l)	2-3	>24 h	0.35	0	29mJ/57°	-10mJ/43°	

Table 2 (continued). Test results of Examples II. 1m) -y)

Example No.	d) Rubbing	a) Early tack	c) Tensile-shear strength	b) Paper torn	Test method		e) Recryst. peak
					e) Melting peak	e) Recryst. peak	
m)	2-3	>24 h	0.23	0	33mJ/59°	-7mJ/45°	
n)	2	>24 h	1.30	90	29mJ/59°	-8mJ/44°	
o)	6	>24 h	1.76	0			
p)	3	>24 h	0.24	95	31mJ/59°		
q)	3	>24 h	0.23	90	28mJ/53°	-16mJ/42°	
r)	3	>24 h	0.56	95			
s)	2-3	>24 h	0.12	95			
t)	2-3	>24 h	0.11	70			
u)	2-3	>24 h	1.30	95	25mJ/52°	-4mJ/38°	
v)	2	>24 h	0.85	95	27mJ/51°	-12mJ/32°	
w)	2	>24 h	0.26	95	31mJ/48°	-16mJ/29°	
x)	3	>24 h	1.42	90	53mJ/42°	-19mJ/-5°	

WO 96/37566

29

y) 3

0.67

>24 h

95

-30mJ/-2.6°

PCT/EP36/02194

-30mJ/-2.6°

38mJ/40°

38mJ/40°

95

Table 3: Examples III. 1a) - m)

Example No.	d) Rubbing	a) Early tack	c) Tensile-shear strength [N/mm ²]	Test method		e) Paper torn [%]	e) Melting peak [mJ/mg/°C]	e) Recryst. peak [mJ/mg/°C]
				b)	c)			
III. 1a)	5	> 1h	0.35	30	9/45			
b)	4	3h	0.81	60	11/42			-13/44
c	5	4h	0.51	40	7/45			
d	4	5h	0.35	30	19/40			
e	2	>24h	0.45	30	32/40			-17/28
f	1	>24h	1.13	100	41/56			
g	2	>24h	1.46	100	51/49			-20/33
h	3	>24h	0.28	30	31/50			
i	2	>24h	1.27	80	37/54			
j	5	>24h	0.52	30	22/47			-10/30
k	4	2h	0.96	80	34/51			

WO 96/37566

PCT/EP96/02194

31

	4	>24h	1.71	100	39/59
m	2	>24h	0.89	30	28/49

CLAIMS

1. A process for bonding substrates with a water-free or substantially water-free, partly crystalline adhesive solid at room temperature, characterized in that the adhesive is activated by internal and/or external friction, the substrates are joined together with the now tacky adhesive in between and, finally, the adhesive is allowed to set by leaving for a few seconds to a few days.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the solid adhesive produces a 2 to 200 µm and preferably 10 to 100 µm thick film when applied to paper at a speed of 1 to 500 cm/sec. and preferably 2 to 100 cm/sec. under a pressure of 1.0 kPa to 10 MPa, preferably 5.0 kPa to 5.0 MPa and more preferably 10 kPa to 1 MPa and at a temperature of 20°C.
3. A water-free or substantially water-free, partly crystalline adhesive solid at room temperature, characterized a) by a degree of crystallization, as determined by DSC, in the range from -40°C to +120°C to which corresponds an enthalpy of fusion of 10 to 150 mJ/mg, more particularly 15 to 80 mJ/mg and preferably 20 to 70 mJ/mg, b) by at least one crystallization temperature, as determined by DSC, at 20 to 110°C and preferably at 30 to 80°C and c) by a crystallization rate of a few seconds to a few days, as determined by observation under a polarization microscope.
4. An adhesive as claimed in claim 3, characterized in that it consists of 25 to 100% by weight of binder and 0 to 75% by weight of additives, the binder consisting of a) at least one partly crystalline polyester and b) at least one amorphous and/or liquid polyester, polyester amide or polyester urethane with molecular weights MW_w of 1,000 to 20,000.
5. An adhesive as claimed in claim 3 or 4, characterized in that, in addition to the binder, it contains the following additives:
 - a) 0 to 50% by weight of at least one crystallinity-modifying additive,
 - b) 0 to 20% by weight of at least one fine-particle water-insoluble pigment or filler, more particularly from the following group: alkali metal stearates,

graphite, talcum, TiO₂, bentonite, wollastonite, chalk and pyrogenic silica (Aerosil), magnesium oxide and glass fibers,

- c) 0 to 20% by weight and preferably 0 to 10% by weight of at least one non-volatile plasticizer,
- d) 0 to 5% by weight of at least one of the following additives: antioxidants, preservatives, dyes and perfumes,
- e) 0 to 15% by weight and more particularly 0 to 5% by weight of water and
- f) 0 to 30% by weight of at least one tackifier.

6. An adhesive as claimed in claim 3, characterized in that it consists of 25 to 100% by weight of binder and 0 to 75% by weight of additives, the binder being based on polyurethane or a mixture of polyurethanes which can be produced from the following components:

- a) at least one aliphatic or aromatic diisocyanate, preferably from the following group: MDI, TDI, HDI, IPDI and above all TMXDI,
- b) at least one crystallizing polyester or polyether diol, more particularly from the following group:
 - polyethylene glycol with a molecular weight (number average) of 200 to 40,000,
 - polytetrahydrofuran with a molecular weight of 200 to 4,000,
 - copolymer of ethylene oxide and propylene oxide with a molecular weight of 200 to 40,000, preferably a block copolymer with the structure PEG/PPG/PEG and with a PEG content of 10 to 80% by weight, and
 - a polyester diol, more particularly polycaprolactone with a molecular weight of 200 to 50,000,
- c) optionally at least one diol capable of forming ions, more particularly carboxylate ions,
- d) optionally at least one polyol with a functionality of 3 or higher, such as glycerol and TMP, and
- e) optionally at least one hydrophobic diol, more particularly from the

following group:

- polypropylene glycol with a molecular weight of 200 to 4,000 and
- alkanediol containing 1 to 100, preferably 2 to 50 and more preferably 5 to 30 carbon atoms,

the ratio of the isocyanate groups to the hydroxyl groups being variable from 0.5 to 1.2:1 and more particularly from 0.7 to 1:1.

7. An adhesive as claimed in claim 3 or 6, characterized in that, in addition to the binder, it contains the following additives:

- a) 0 to 50% by weight of at least one crystallinity-modifying additive, more particularly from the following group: PEG, PPG, THF and polyester,
- b) 0 to 20% by weight of at least one fine-particle water-insoluble pigment or filler, more particularly from the following group: alkali metal stearates, graphite, talcum, TiO₂, bentonite, wollastonite, chalk and pyrogenic silica (Aerosil),
- c) 0 to 50% by weight, preferably 0 to 30% by weight and more particularly 0 to 10% by weight of at least one non-volatile plasticizer, preferably from the group of following water-miscible hydrophilic plasticizers: glycerol, ethylene glycol and Diglyme,
- d) 0 to 5% by weight of at least one of the following additives: antioxidants, preservatives, dyes and perfumes, and
- e) 0 to 15% by weight and, more particularly, 0 to 5% by weight of water.

8. An adhesive as claimed in at least one of claims 3 to 7, characterized in that it contains no reactive groups and less than 10% and, more particularly, less than 5% of volatile solvents.

9. An adhesive as claimed in at least one of claims 3 to 8, characterized by its geometric form, more particularly in the form of a stick of circular, elliptical or angular cross-section.

10. A process for producing the adhesive claimed in at least one of claims 3 to 9, characterized in that

- the binder is produced without a solvent, optionally in the presence of a

catalyst,

- the binder is visibly uniformly mixed with the additives and
- the adhesive is shaped.

11. A process for bonding substrates according to at least one of claims 1 to 10, characterized in that preferably at least one substrate is paper, paperboard, wood or cloth.

12. A process as claimed in claim 11, characterized in that the bond is broken by exposure to heat or water.